T 306332

NSTITUTUL POLITEHNIC IAȘI
ACULTATEA DE TEHNOLOGIA ȘI CHIMIA TEXTILELOR



INSTITUTUL POLITEHNIC - IAȘI



Șef lucr. dr. ing. Elena Iliescu

HNOLOGIA ALBIRII ȘI APRETĂRII TEXTILELOR

Pentru uzul studenților

— 1981 —

INSTITUTUL POLITEHNIC IASI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIA SI CHIMIA TEXTILELOR

Sef lucr.dr.ing. ELENA ILIESCU

TEHNOLOGIA ALBIRII SI APRETARII TEXTILELOR

- 1981 -

Scanned with OKEN Scanner



Capitolul 1 - SPALAREA MATERIALELOR TEXTILE

Spălarea se defineşte ca procesul de eliminare de pe un suport textil, prin intermediul unei băi apoase, a materialelor străine, cel mai adesea insolubile în apă.

Substanţele care murdăresc materialele textile pot fi:

a) Impurităţi existente pe fibrele crude:
- incorporaţii morfologice („ceruri",pectine, etc.)
- secreţii corporale (transpiraţii , grăsimi)
- murdării înconjurătoare (praf, scamă)

b) Impurităţi tehnologice:
- Substanţe folosite în procesul de avivare a fibrelor chimice (substanţe de avivare, de preparare)
- Substanţe folosite în procesul de filare, de ţesere sau de tricotare (enzime, uleiuri de tors sau de ţesere, substanţe de încleiere, de lubrefiere, etc.)
- Impurităţi aflate accidental pe materialele textile (praf, pete de ulei, impurităţi atrase electrostatic).

Indepărtarea diferitelor categorii de impurităţi (naturale, tehnologice, accidentale), constituie obiectivul operaţiilor de spălare, ca proces de curăţire(detergenţă).

Îndepărtarea excesului de reactivi sau a produselor de reacţie, constituie obiectivul operaţiilor de clătire.

In procesul spălării materialelor textile, intervin o serie de fenomene fizico-chimice, precum şi o serie de factori, care în ansamblul lor, determină desfăşurarea procesului tehnologic, fiind condiţionate la rîndul lor de:
- natura materialului textil,
- natura impurităţilor care urmează a fi îndepărtate.

Cu privire la natura murdăriei, se deosebesc în linii mari, două categorii: impurităţi solubile şi impurităţi insolubile.

Această clasificare nu reflectă însă, complexitatea spălării. La fibrele native celulozice există substanţe însoţitoare (impurităţi), solubile prin natura lor, totuşi greu de îndepărtat, iar pe de altă parte, pot exista pe materialul textil, substanţe minerale, insolubile, care se pot îndepărta uşor prin scuturare.

Scanned with OKEN Scanner

Prezenţa unei grăsimi sau a unei substanţe ceroase pe materialul textil, determină fixarea impurităţilor minerale insolubile şi condiţionează în fond, procesul spălării, Mecanismul proceselor de curăţire a materialelor textile este în esenţă axat pe problema îndepărtării uleiului sau a substanţelor ceroase nesaponificabile de pe fibre.

1.1.- Mecanismul îndepărtării murdăriei grase

1.1.1. - Cinetica proceselor

Problema prezintă o deosebită importanţă teoretică, cît şi practică.

-In primul rînd, un ciclu de spălare la o maşină de spălat are o durată limitată, eficacitatea spălării depinzînd de viteza de îndepărtare a murdăriei.

- In al doilea rînd, cinetica spălării poate indica care din mecanismele procesului de spălare este mai important.

In general, înlăturarea murdăriei implică:

a) - o perioadă de inducţie, în decursul căreia înlăturarea murdăriei este redusă,

b) - o perioadă de îndepărtare rapidă a murdăriei, în decursul căreia cantitatea de murdărie din substrat descreşte liniar cu creşterea logaritmului timpului de spălare,

c) - o perioadă finală, în care cantitatea de murdărie de pe material nu descreşte sensibil (fig.1).

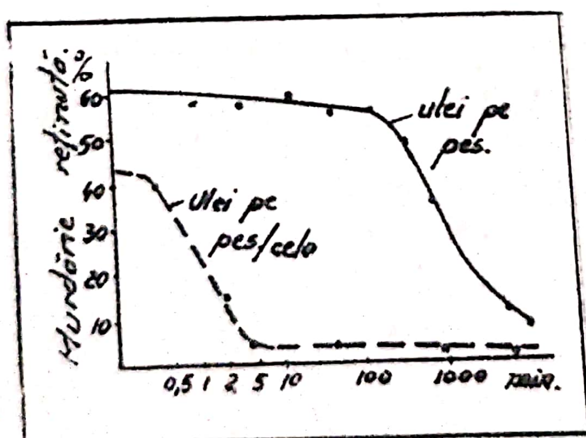


Fig.1.1.- Variaţia cantităţii de impurităţi pe material, în funcţie de timp, în spălare.

In timpul perioadei de inducţie (I-a), soluţia de detergent difuzează în substratul murdărit dar îndepărtarea murdăriei se produce foarte încet, aproape nesemnificativ. Mărimea acestei perioade depinde de viteza de agitare, de natura murdăriei, de detergent, de substrat. La sfîrşitul perioadei de inducţie, viteza de îndepărtare a murdăriei creşte pronunţat.

In perioada a II -a, cantitatea de murdărie de pe mate-

rial descrește liniar cu logaritmul timpului de spălare, pentru ca în final, în timpul perioadei a III-a, îndepărtarea murdăriei să se realizeze foarte încet, aproape neglijabil.

Procesul de îndepărtare a murdăriei conduce la un echilibru între îndepărtarea și redepunerea ei. Grindstaff, Paterson sugerează că murdăria ce nu poate fi îndepărtată, nu este rezultatul unui astfel de echilibru. Murdăria reținută este murdăria ce nu poate fi îndepărtată în condițiile spălării, plus murdăria redepusă. In cazul în care îndepărtarea murdăriei si redepunerea acesteia tind spre un echilibru, eventuala murdărie reținută se va distribui uniform pe țesătură și va rămîne vizibilă după spălare, un timp îndelungat. Aceasta indică una din situații: fie că echilibrul nu există, fie că echilibrul este atins, dar vitezele de îndepărtare și respectiv de redepunere a murdăriei, egale în timpul procesului, sînt neglijabile în ultima fază a procesului de spălare. Ambele situații au același înțeles practic adică murdăria reziduală nu se mai îndepărtează în condițiile spălării.

Indepărtarea murdăriei este (în parte), spontană, sau necesită acțiuni mecanice,

Indepărtarea spontană a murdăriei uleioase este corelată cu absorbția și difuzia apei în fibra umflată, sau a polimerului utilizat pentru tratamentul de antimurdărire și hidratarea interfeței fibră-murdărie, sau murdărie-polimer folosit pentru protecție.

Din cauza acestor numeroase variabile care afectează îndepărtarea murdăriei, ca și a naturii murdăriilor, a substratului, compoziției băilor de spălare, acțiunii mecanice, determinarea și interpretarea cineticii de spălare este foarte dificilă.

Există diverse încercări de stabilire a ordinului de reacție al proceselor de spălare.

Vanghu și colaboratorii săi presupun că viteza de îndepărtare a murdăriei este proporțională cu cantitatea de murdărie ce se poate îndepărta.

$$\frac{dc}{dt} = -Kc$$

$$\log \frac{c_t}{c_o} = -0,434\ Kt,$$ unde:

c - cantitatea de murdărie

c_o - cantitaea totală de murdărie ce poate fi îndepărtată

c_t - cantitatea de murdărie existentă pe material, la timpul t.

Deci, procesul de îndepărtare a murdăriei se desfăşoară după o cinetică de ordinul I.

Sînt interesante şi reflecţiile altor autori referitoare la ordinul de reacţie al procesului de spălare (Tab. 1).

Tab. 1 - Ecuaţii ale vitezei procesului de spălare

Empiric	Ordinul I
$c_t = c_o - K.\log t$	$\frac{dc}{dt} = - Kt$
$\frac{dc}{dt} = \frac{K}{t}$	$\log c_t = \log c_o - K't$
Ordinul II	**Viteza de difuzie**
$\frac{dc}{dt} = - K c^2$	$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{K}{t}}$
$\frac{1}{c_t} = \frac{1}{c_o} + Kt$	$c_t = c_o - \sqrt{Kt}$

Si aceste ecuaţii indică pentru viteza de îndepărtare a murdăriei, expresii de dependenţă logaritmică cu timpul. Expresia finală, nu corespunde însă vitezei convenţionale a procesului.

Fig1.2 indică datele calculate pentru un caz ipotetic, în care conţinutul de murdărie descreşte de la 100% la 0%, în 20 unităţi de timp, plasate pe o scară logaritmică.

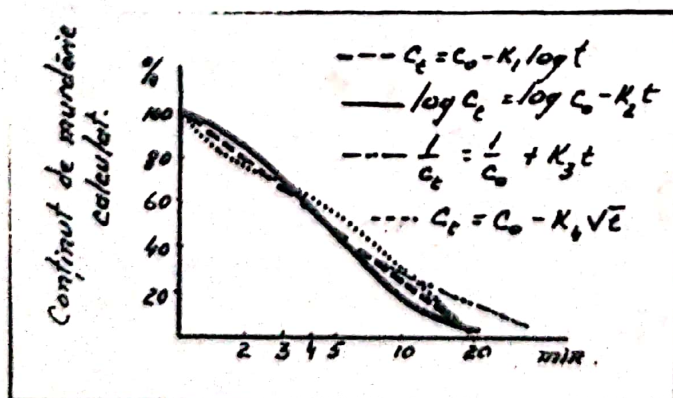


Fig1.2- Conţinutul de murdărie calculat prin diferite expresii ale vitezei, ca o funcţie empirică liniară a logt

Valorile calculate, considerînd procesul de ordinul I,

Scanned with OKEN Scanner

sînt cuprinse între ± 6% din valoarea funcţiei corespunzătoare pentru log t.

Considerînd exactitatea cu care conţinutul de murdărie poate fi determinat ca o funcţie de timp, liniaritatea unei zone de log t, nu exclude celelalte funcţii arătate.

Presupunerea că procesul de îndepărtare a murdăriei uleioase are loc după o cinetică de ordinul I, este dovedită şi de variaţia liniară a conţinutului de murdărie, funcţie de timp. (fig.3, 4).

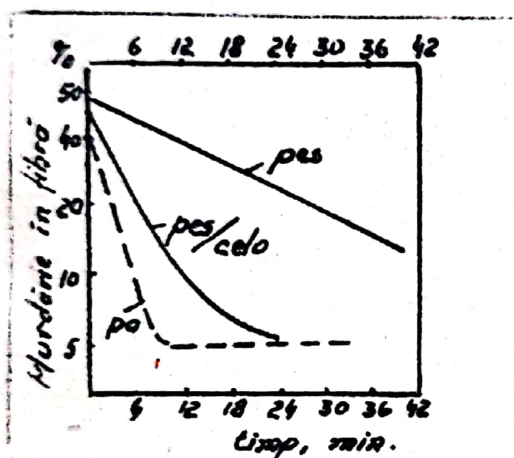


Fig.1.3 Indepărtarea murdăriei, reprezentată ca un proces de ordinul I.

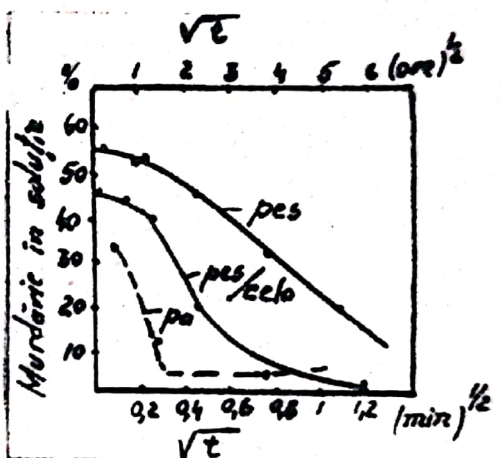


Fig.1.4 Indepărtarea murdăriei, reprezentată ca o funcţie de timp.

Unele procese de îndepăratare a murdăriei, pot avea loc, în parte, după un proces de ordinul II (fig.5).

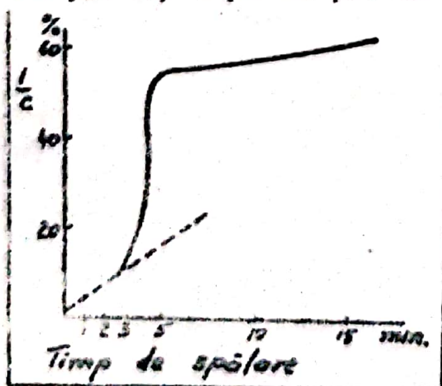


Fig.1.5 Indepărtarea murdăriei de pe un material sintetic, ca un proces de ordinul II (după un tratament de antimurdărire)

Aceste aspecte ilustrează faptul că cinetica procesului de îndepărtare a murdăriei uleioase este prea complexă pentru a putea fi descrisă în mod unic, printr-o simplă ecuaţie de viteză. Este mai semnificativă studierea proceselor elementare, în locul cineticii procesului în ansamblu.

1.1.2. - Udarea materialelor textile

O primă condiţie necesară pentru realizarea spălării constă în udarea materialului textil impurificat, urmată de umflarea acestuia.

In contact cu apa, în general, pot apărea două cazuri:

- lichidul să rămînă sub forma unei picături sferice care se rostogoleşte pe suprafaţa solidului,
- lichidul să se întindă pe suprafaţa solidului şi să-l ude , cu o viteză mai mare sau mai mică.

La suprafaţa exterioară a unui lichid, există un strat de molecule a căror comportare este diferită de aceia a celor din interior. Acest strat monomolecular de la interfaţa lichid - gaz (aer), este atras numai în parte de moleculele de lichid, iar cealaltă intră în interacţiune cu moleculele de gaz. Apare „tensiunea superficială" a lichidelor.

In cazul în care lichidul rămîne sub formă de picătură, forţele de atracţie între moleculele solidului şi cele ale lichidului sînt mai mici de cît cele între moleculele lichidului, pelicula superficială împiedică întinderea lichidului şi umectarea nu are loc. Corpul solid este liofob faţă de lichidul considerat. (In cazul apei, hidrofob).

In cazul în care lichidul se întinde, forţele de atracţie dintre moleculele solidului şi lichidului, depăşesc tensiunea superficială a lichidului, pelicula superficială este ruptă, picătura se întinde şi udă solidul. Corpul solid este liofil faţă de lichidul considerat (hidrofil, în cazul apei).

Umectarea este condiţionată însă şi de alte fenomene de suprafaţă.

In fig.6 se consideră o picătură de lichid pe o suprafaţă solidă. Dacă se notează cu I corpul solid, cu II lichidul, cu III - faza gazoasă, cu σ_{12} - tensiunea interfaţă lichid - solid, cu σ_{13} - tensiunea superficială a solidului(tensiunea la interfaţa solid - gaz), σ_{23} - tensiunea superficială a li-

chidului, şi cu unghiul de contact sau „unghi marginal", la echilibru, există relaţia:

$$\sigma_{13} - \sigma_{12} - \sigma_{23}\cos\theta = 0$$

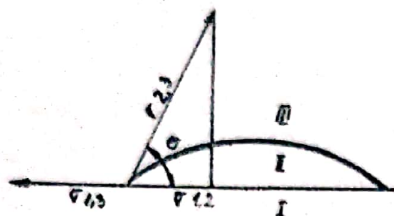


Fig.1.6

Pentru ca picătura să se întindă pe suprafaţa solidului, trebuie să se cheltuiască un lucru mecanic „L_i", care este suma algebrică a celor trei vectori.

$$L_i = \sigma_{13} - \sigma_{23} - \sigma_{23} ,$$

deci $_{13}$ tinde să întindă picătura, iar $_{12}$ şi $_{23}$ să strîngă picătura.

Cum $\sigma_{13} - \sigma_{12} = \sigma_{23}\cos\theta$, (1.1)

$L_i = \sigma_{23}\cos\theta - \sigma_{23}$, sau (1.2)

$L_i = \sigma_{23}(\cos\theta - 1)$. (1.3)

Relaţia (3) exprimă dependenţa lucrului mecanic de întindere a picăturii de lichid, de tensiunea superficială a lichidului şi ilustrează cele două cazuri:

- udare, cînd $\angle\theta \in (0^\circ, 90^\circ)$
- lichidul nu udă materialul solid, cînd $\angle\theta \in (90^\circ, 180^\circ)$

Rezultă deci că udarea poate fi realizată pe două căi:

- Prin reducerea coeziunii dintre moleculele lichidului (micşorarea tensiunii superficiale a lichidului),
- Prin mărirea adeziunii solid - lichid (micşorarea tensiunii interfaciale).

Micşorarea tensiunii interfaciale apă - fibră provoacă şi eliminarea aerului din capilarele acestuia şi determină astfel pătrunderea lichidului în materialul textil şi umflarea, fapt deosebit de important.

Cu privire la tensiunea superficială, trebuie considerat faptul că apa are o tensiune superficială relativ ridicată. Astfel, la 20°C, tensiunea ei superficilă este de 72,75 dyn/cm., putînd fi micşorată, fie prin ridicarea temperaturii, fie prin dizolvarea în apă a substanţelor tensioactive.

Influenţa temperaturii: Tensiunea superficială a apei scade cu ridicarea temperaturii; astfel la 60°C este de 66,18 dyn/cm., la 90°C de 60,75 dyn/cm., iar la 100°C de 58,85 dyn/cm.

Scanned with OKEN Scanner

Scăderea tensiunii superficiale cu temperatura este însă relativ mică, față de influența tensidelor.

Influența tensidelor: Scăderea tensiunii superficiale și a tensiunii interfaciale, prin solvirea în apă a compușilor tensioactivi, se explică considerînd structura amfipatică a moleculelor acestora.
Caracteristic agenților superficiali activi, este că într-o soluție, la interfața soluție - aer (suprafața lichidului), are loc o concentrare de molecule de substanță solvită.

Considerînd pentru exemplificare o soluție de săpun, în fig.7 este redată aranjarea moleculelor de săpun, la suprafața exterioară a spluției (interfața soluție-aer).

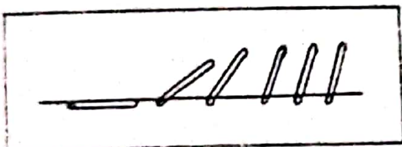


Fig.1.7-Orientarea moleculelor de săpun, în soluție.

Orientarea stratului adsorbit, indicat în figură, reprezintă dualitatea de afinitate a moleculei de săpun. Grupa hidrofilă a moleculei se fixează în apă, iar lanțul carbocatenar hidrofob se îndreaptă spre aer. Cu alte cuvinte, interfața soluție-aer, a fost înlocuită printr-o interfață nouă, în care intră moleculele de săpun.

Fig.8 ilustrează posibilitatea relizării udării, cu ajutorul solvirii unei substanțe tensioactive, în lichidul care nu udă materialul.

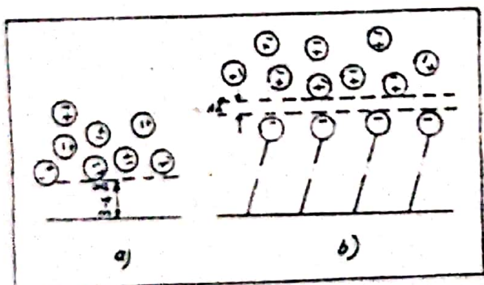


Fig.1.8 Realizarea udării cu ajutorul tensidelor.

Intre moleculele de apă și suprafața hidrofobă a materialului (a), distanța este de 3 - 4 Å ; în cazul soluției de compus tensioactiv, anionii acestuia, (s-a presupus un compus anionactiv), sînt adsorbiți de suprafața hidrofobă, fixîndu-se cu lanțul carbocatenar hidrofob (adsorbție orientată), grupele anionice atrăgînd moleculele de apă. Interfața apă-murdărie hidrofobă, a fost deci înlocuită cu o nouă interfață, distanța dintre moleculele de apă și anionii compusului tensi-

oactiv fiind redusă la 1 Å. Tensiunea noii interfețe creiate este micșorată și murdăria este udată.

1.1.3. - Dislocarea și îndepărtarea murdăriei de pe materialul textil

Fenomenul a fost studiat de Adam, Kling, Remuth, Stevenshon, care au emis ipoteza că baia de spălare deplasează uleiul de pe suprafața materialului textil și au definit acest proces „înmuiere transferată".

Alți cercetători consideră că îndepărtarea murdăriei hidrofobe lichide se produce în principal, după mecanismul de „adunare".

Se consideră o peliculă de ulei aderentă pe suparafața unui material textil. Din cele arătate mai sus, cu privire la udare, rezultă că trebuie să se modifice astfel pelicula întinsă, încît să se modifice unghiul de contact, spre valori apropiate de 180°. Este vorba de un fenomen invers udării, ilustrat de fig.9.

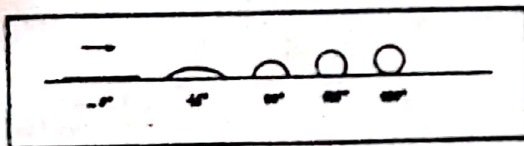


Fig.1.9-Mecanismul „adunării" unei particule de ulei, pe suprafața țesăturii

Fenomenul dislocării murdăriei de pe material este favorizat de prezența detergenților (substanțe tensioactive), în baia de spălare. Si în acest caz, are loc adsorbția orientată la suprafața soluției, dar și la interfețele murdărie-soluție și fibră-soluție. Partea hidrofobă a detergentului, cu afinitate pentru uleiul hidrofob, va favoriza pătrunderea particolelor de compus tensioactiv între ulei și fibră, „adunarea" peliculei, și deci mărirea unghiului de contact.(fig.10).



Fig.1.10- Mecanismul dislocării murdăriei cu ajutorul tensidelor.

Scanned with OKEN Scanner

Deci, acţiunea detergentului constă în colectarea uleiului de pe material şi stringerea lui în picături sferice, realizîndu-se astfel dislocarea, îndepărtarea fiind realizată prin agitarea mecanică care însoţeşte de regulă spălarea.

Kling şi Koope au calculat lucrul mecanic de spălare $-A_W-$ care este realizat în mod spontan, cînd „înmuierea transferată" se efectuiază pînă la dislocarea completă a murdăriei.

Lange a calculat lucrul mecanic rezidual de spălare $-A_R-$ care trebuie efectuat în plus, dacă „înmuierea transferată" în mod spontan, ajunge la achilibru pentru un unghi de contact terminal.

$$A_W = F(\Delta_j + \sigma_{AB}), \qquad (1.4)$$

sau, $A_R = y\sigma_{AB}$,

în care: F - este suprafaţa de curăţire

Δ_j - diferenţa tensiunilor de înmuiere

σ_{AB} - tensiunea superficială dintre două faze (lichidul A şi baia de spălare B).

y - este o funcţie completă a unghiului de contact în baia de spălare.

Fig. 11 indică pentru sistemul de referinţă fibră poliamidică - ulei de parafină, modul în care lucrul mecanic rezidual de spălare A_R - descreşte, odată cu creşterea cantităţii de tensid în baie.

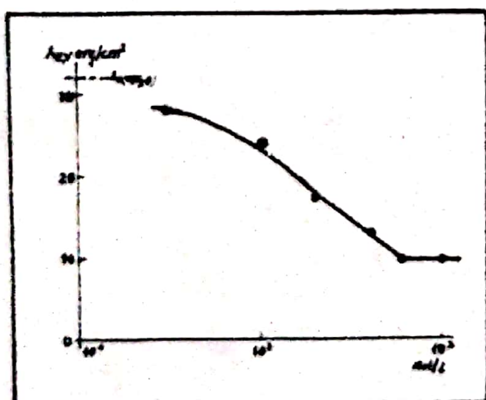


Fig.1.11Dependenţa lucrului mecanic rezidual de spălare, de concentraţia de tensid.

Deci tensidele influenţează în mod hotărîtor dislocarea murdăriei, în procesul de spălare.

Fibrele textile, în contact cu apa, sau cu soluţiile uzuale de tratare, capătă de regulă, o încărcare negativă (cu excepţia lînii în mediu acid).

Particolele de murdărie au şi ele o încărcare negativă.

La spălarea cu detergenţi anion-activi, datorită adsorbţiei la suparafaţa murdăriei a anionilor, încărcarea negativă a acesteia creşte, ceea ce contribuie la respingerea murdăriei de către fibră, deci îndepărtarea ei.

Pentru detergenţii cation-activi este specifică adsorbţia cationilor la murdărie, care este de regulă defavorabilă spălării, cu excepţia indicată pentru lînă în mediu acid.

In cazul detergenţilor neionogeni, trebuie considerat acelaşi mecanism al spălării, adică restul hidrofob este adsorbit la suprafaţa murdăriei, partea polioxietilenică fiind îndreptată spre apă.Considerînd şi nestabilitatea hidroxizilor de polioxoniu la temperaturi mai mari, trebuie admis că la temperaturi ridicate - atunci cînd se reface poliglicolul iniţial - particolele de detergent se adsorb de către murdărie, iar în faza ulterioară spălării, adică la clătire la temperatură mai mică, are loc iar formarea hidroxidului de polioxoniu şi îndepărtarea murdăriei.

Alături de acţiunea tensidelor, în faza de dislocare a murdăriei uleioase, este favorabilă şi agitarea mecanică.

Fig. 12 ilustrează comparativ eficacitatea spălării cu agitare, în cazul ţesăturilor sintetice şi celulozice.

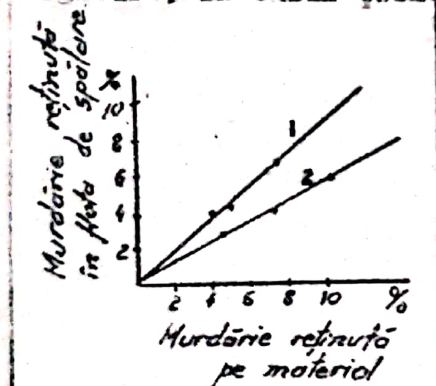


Fig.1.12 - Reţinerea murdăriei,după spălarea cu agitare, pe diferite ţesături: 1 - ţesătură celulozică
2 - ţesătură sintetică

Tesăturile din fibre sintetice sînt avantajate mai mult în procesul de spălare, de agitarea mecanică, de cît cele din fibre celulozice naturale.

Explicaţia acestui fapt constă în aceea că ţesăturile celulozice sînt hidrofile şi pot elibera murdăria uleioasă spontan la hidratare, în timp ce, ţesăturile sintetice necesită o acţiune mecanică, pentru îndepărtarea completă a murdăriei.

Pe de altă parte, suprafaţa mai netedă a ţesăturii sintetice, uşurează îndepărtarea particolelor de ulei, parţial aderente, prin agitare mecanică.

Scanned with OKEN Scanner

1.1.4. - Emulsionarea şi peptizarea

Emulsionarea şi peptizarea particolelor de murdărie dislocate şi îndepărtate de pe fibră, prin mecanismele descrise mai sus, se realizează tot datorită însuşirilor tensioactive ale detergentului.

De regulă, este vorba de un proces de emulsionare, deoarece spălarea se face obisnuit, la temperaturi superioare punctelor de topire ale grăsimilor, sau uleiurilor ce însoţesc fibra.

Practic, emulsionarea este realizată odată cu dislocarea, prin adsorbţia detergentului, cu partea hidrofobă spre murdărie, partea hidrofilă fiind orientată spre apă; trecerea în emulsie este uşor de înţeles.
Detergentul lucrează în baia de spălare ca un emulgator, moleculele lui înconjurînd fiecare particolă de ulei, asigurînd astfel emulsionarea.

Emulsia, respectiv suspensia formată în baia de spălare, trebuie să fie şi stabilă, astfel încît să nu se producă redepunerea murdăriei îndepărtate, pe materialul fibros

Compusul tensioactiv folosit, alături de acţiunile arătate mai sus, de udare, dislocare, emulsionare, trebuie să prezinte şi acţiune de coloid protector, care să asigure stabitatea emulsiei.

La stabilitatea emulsiei, respectiv suspensiei, contribuie şi acţiunea mecanică ce însoţeşte spălarea.

In practica spălării materialelor textile, trebuie considerat fenomenul „îmbătrînirii" flotei, în sensul încărcării acesteia cu o cantitate prea mare de murdărie, acţiunea auxiliarului folosit, nemaifiind suficientă pentru împiedicarea redepunerii murdăriei pe materialul textil.

1.2. - Mecanismul proceselor de îndepărtare a murdăriei pigmentare

Alături de îndepărtarea murdăriei uleioase, rolul proceselor de spălare este şi de înlăturare a murdăriei pigmentare.

Tratarea teoretică a înlăturării murdăriilor pigmentare este mult mai dificilă.

Au existat discuţii referitoare la modul de fixare a acestor particole de materialul textil: incrustate şi fixate între firele sau fibrele materialului, sau în fisurile fibrelor, conform reprezentărilor din fig.13.

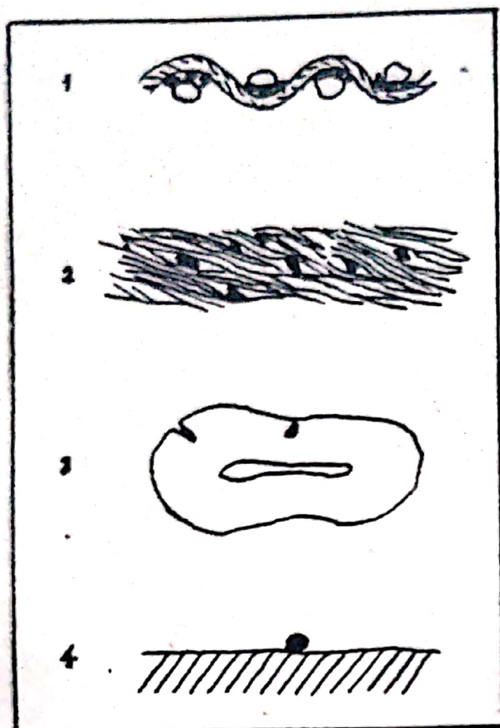


Fig.1.13-Schema posibilităţilor de fixare a murdăriei pigmentare pe materialul textil.
1 - între fire
2 - între fibre
3 - între fisurile fibrelor
4 - pe suprafaţa liberă a fibrelor.

Astăzi se cunoaşte cu certitudine, datorită studiilor efectuate cu microscopul electronic, că acest tip de murdărie este situat pe suprafaţa liberă a fibrelor, existînd în secundar, şi o fixare mecanică (cazul 4).

După concepţiile teoretice desvoltate de Landau, Overbeek, Lange, s-a stabilit că forţele care sînt determinante pentru adeziunea acestor particole solide, sînt forţele de atracţie Van der Vaals şi forţele de repulsie electrică. Aceste forţe creiază, după cum se vede din figura de mai jos, o rezultantă cu un minim şi maxim pentru energia potenţială a unei particole, funcţie de distanţa de la peretele fibrei.
Minimul se situiază la punctul cel mai apropiat de fibră (particula este aici „aspirată").
Maximul corespunde „picului" de energie, care trebuie să fie învins, cînd particula se găseşte în momentul spălării, în interiorul fibrei (fig.14)

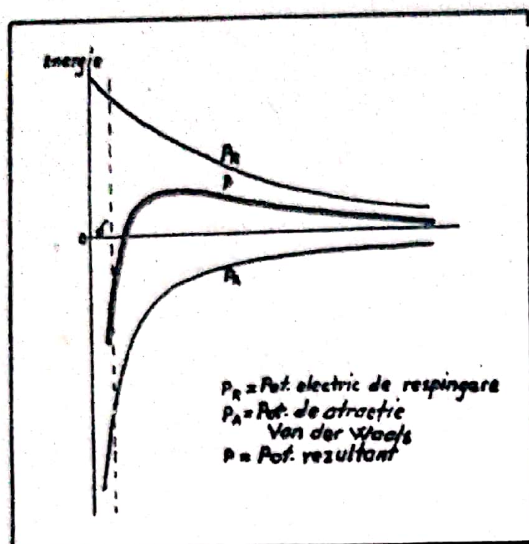


Fig.1.14 - Energia potențială a unei particule de murdărie pigmentară, în raport cu distanța de la peretele fibrei.

Lange a estimat mărimea absolută a acestui „pic" de energie și a calculat influența distanței minime menționate, influența electrolitului și aceea a schimbărilor de sarcină a peretelui fibros și a particolelor de murdărie, obținînd rezultate plauzibile.

Chimia coloizilor ne indică că particolele de murdărie pigmentară se încarcă în apă cu sarcini negative. Conform lucrărilor lui Karrer și Schubert, acest lucru este valabil și pentru fibrele textile uzuale (tab.2).

Tab.2 - Incărcarea electrică a fibrelor textile, în apă.

Fibra	Potențial electrocinetic (valori relative)
Lînă	-48
Bumbac	-38
Acetat	-36
Mătase cupro	-5
Viscoză	-4
Mătase naturală	-1

Cercetările sistematice efectuate în continuare, au indicat că sarcinile negative ale murdăriei pigmentare și fibrelor textile cresc în valoare absolută, datorită mediului alcalin, ionilor polivalenți și tensidelor anionice.

- Influenţa favorabilă a pH-ului alcalin în procesele de îndepărtare a murdăriei pigmentare, se datorează măririi sarcinii electrice negative, în acest mediu, atît a particolelor de murdărie, cît şi a fibrelor textile (fig. 15, 16).

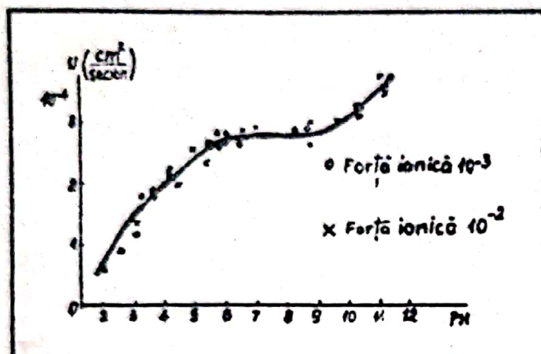


Fig.1.15-Influenţa pH-ului asupra sarcinii electrice negative a murdăriei.

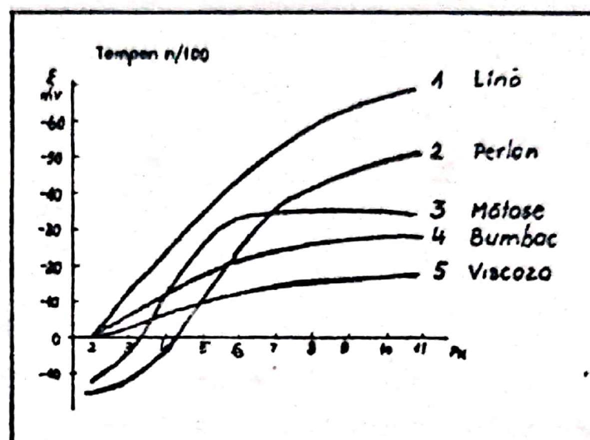


Fig.116- Influenţa pH-ului asupra sarcinii electrice negative a fibrelor textile.

- In ceea ce priveşte influenţa ionilor polivalenţi, ei sînt absorbiţi preferenţial de murdărie şi de fibră, sarcina electrică negativă a acestora creşte în valoare absolută şi în acest mod, creşte respingerea dintre ele.

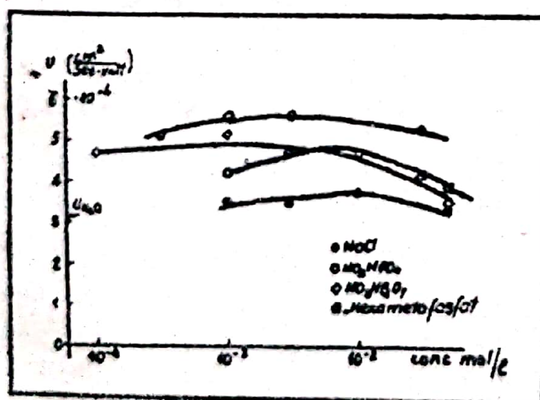


Fig.117- Influenţa ionilor polivalenţi asupra sarcinii electrice negative.

In acest sens, au devenit interesanţi polifosfaţii, datorită măririi puterii de curăţire în spălare, conform fig. 18

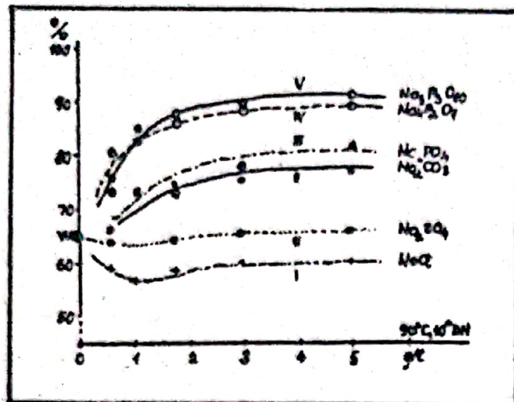


Fig.1.18- Acţiunea de spălare (% de curăţire), în soluţii cu anioni de valenţe diferite, funcţie de concentraţia acestora.

- Alături de aceste influenţe, deosebit de importantă este cea realizată de tenside, care măresc sensibil mărimea sarcinilor electrice negative a fibrelor şi murdăriilor(Fig.19 şi fig.20).

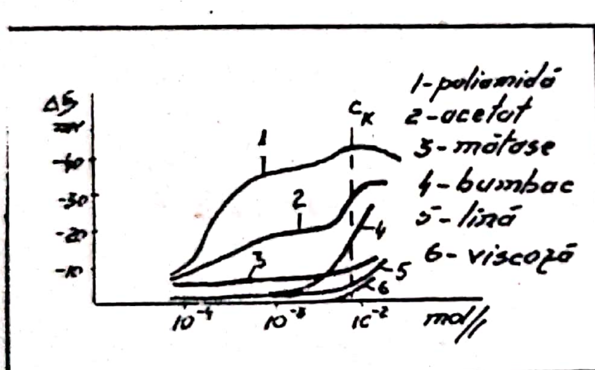


Fig.1.19- Creşterea sarcinii electrice negative a fibrelor, cu concentraţia tensidelor

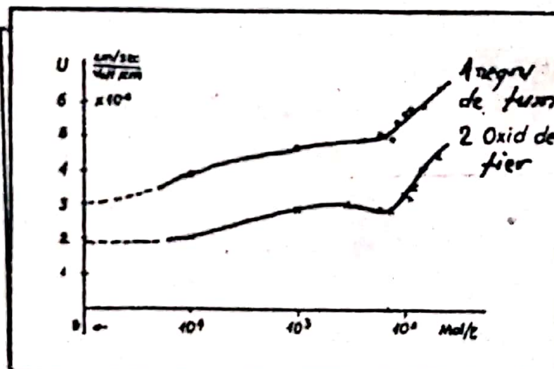


Fig1.20- Creşterea sarcinii electrice negative a murdăriei, funcţie de concentraţia tensidelor

Ca rezultat a creşterilor valorilor sarcinilor electrice ale fibrelor şi ale murdăriei, creşte respingerea dintre fibră şi murdărie, deci creşte puterea de spălare în cazul murdăriei pigmentare (Fig.21 şi Fig.22)

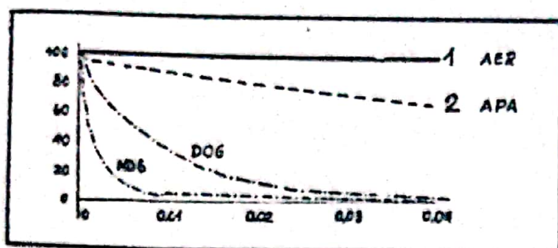


Fig. 1.21 - Adeziunea murdăriei pe un substrat textil, în aer, în apă și în soluție de tensid.
NDS - dodecil sulfonat Na
DOG - octodecil poliglicol

Graficul ilustrează aderența ridicată în aer, mai coborîtă în apă și foarte mică în soluție de tensid.
Apa este ea însăși un mediu de spălare, dar tensidele îi îmbunătățesc în mod net acțiunea, coborînd forțele de adeziune dintre murdărie și fibră.

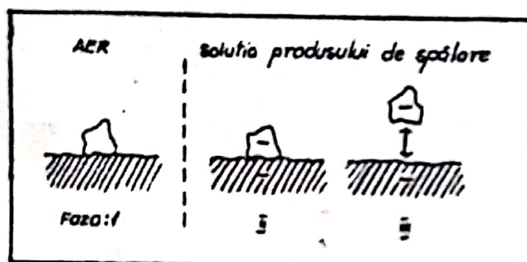


Fig. 1.22 - Eliminarea murdăriei pigmentare prin respingere electrică.

Practic, pe materialele textile nu se găsesc numai impurități „grase", sau impurități pigmentare.
Murdăriile mixte se compun dintr-o parte uleioasă și substanțe grase, alături de pigmenți.
Kling și Oldenroth au demonstrat că aceste impurități conțin întotdeauna 5-10% grăsimi și 25-30% pigmenți.
Explicarea mecanismului eliminării acestor impurități complexe, se poate face astfel: prin intermediul băii de spălare se produce în mod spontan „înmuierea transferată", care antrenează și murdăria pigmentară de pe material.
Acest proces este facilitat de forțele de respingere electrică existente între particolele de murdărie și suportul textil.

1.3 - Calculul procesului de spălare

Este importantă calcularea parametrului de spălare la diferite valori ale impurităților și consumul de apă pentru toate sistemele de spălare.
Indepărtarea impurităților este realizată în mașinile de spălat, prin intermediul celor două părți distincte:

- dispozitive de stoarcere
- cada cu soluţie

Un studiu extensiv al procesului de spălare a fost realizat de Parish şi Bonicalo, după care , efectul spălării este intensificat de stoarcere, fenomen insuficient apreciat de alţi autori, care au idealizat şi simplificat teoria spălării.

Pentru calcularea bilanţului în spălare, s-a separat mecanismul spălării în procese fizice simple. In acest mod este avantajos să se considere împreună efectele stoarcere - diluţie şi efectul de difuzie, separat.

<u>1.3.1. - Efectul stoarcere-diluţie, în spălare</u>

Considerăm materialul impregnet cu impurităţi de concentraţia „c_i". Dacă materialul este stors, va mai rămîne o cantitate de apă „m_{sq}". Concentraţia impurităţilor „c_{we}" este mai mică de cît c_i". Materialul va absorbi apa de spălare pînă la masa „m_s", numită, limită de diluţie. Orice creştere în exces faţă de această limită, va fi superficială şi nu va fi considerată ca importantă sau capabilă să interacţioneze cu materialul, sau cu impurităţile conţinute de acesta.
Dimpotrivă, la diluţia limită de spălare „m_s", se presupune că între materialul textil şi impurităţi au loc interacţiuni sau combinări complexe spontane.

In concordanţă cu cele afirmate, cantitatea de apă (m_s-m_{sq}) absorbită, cu o concentraţie c_w, se va amesteca cu m_{sq} de substanţă cu impurităţi cu concentraţie c_i, care a fost introdusă la început în material.

Dacă c_e este concentraţia rezultantă, după stoarcere, (procesul de diluţie), aceasta poate fi exprimată de un bilanţ al impurităţilor, prin relaţia 4.

$$c_e = c_{We} + \frac{m_{sq}}{m_s} (c_i - c_{we}) \quad (1.4)$$

Această relaţie poate fi folosită pentru calculul parametrilor spălării K_{sd} ai proceselor stoarcere-diluţie, pentru toate tipurile de maşini de spălat .

$$K_{sd} = \frac{c_e - c_{we} - m_{sq}}{c_i - c_{we} - m_s} \quad (1.5)$$

Raportul dintre greutatea după stoarcere, „m_{sq}" şi cea de la diluţia limită „m_s", poate fi definit ca factor de stoarcere, R.

$$R = \frac{m_{sq}}{m_s} \quad (1.6)$$

1.3.2. - Efectul de difuzie

Cînd materialul cu o concentraţie a impurităţilor, „c_i" este scufundat în baia de spălare cu impurităţi c_{we} mai mică de cît c_i, impurităţile din material se transferă în apa de spălare, prin agitare moleculară, atîta timp cît poate avea loc difuzia.

Astfel, după un anumit timp de imersare, concentraţia impurităţilor din material, va fi mai mică de cît c_e. Parish a cercetat acest proces al difuziei impurităţilor din material în apa de spălare şi a calculat parametrul spălării pentru difuzie, K_d, acesta fiind o formă exponenţială, care indică că este o constantă „B", pentru un set de condiţii de difuzie.

$$K_d = \frac{c_e - c_{we}}{c_i - c_{we}} \quad (1.7)$$

1.3.3. - Ciclul stoarcere-diluţie-difuzie

Considerăm un simplu procedeu de spălare, în care materialul este întîi stors şi apoi imersat în baia de spălare. Procesul de diluţie poate fi considerat instantaneu, după imersarea materialului.

Procesul de difuzie continuă, pînă la sfîrşitul perioadei de imersare.

Prin calcularea concentraţiilor la fiecare etapă, poate fi demonstrat că concentraţia finală în material este dată de ecuaţia:

$$c_e = c_{we} + B.R.(c_i - c_{we}) \quad (1.8)$$

Parametrii spălării, în aceste cazuri de cicluri stoarcere - diluţie - difuzie, pot fi obţinuţi cu ecuaţia:

Pentru un singur ciclu, $K = \frac{c_e - c_{we}}{c_i - c_{we}} = B.R \quad (1.9)$

Astfel, parametrii spălării, pentru ciclurile stoarcere - diluţie - difuzie, sînt egali cu produsul parametrilor individuali de spălare, B şi R şi aceştia sînt constanţi pentru un

anumit fel de spălare.

Dacă în loc de un ciclu, au loc o serie de cicluri stoarcere-diluţie-difuzie, (n cicluri), într-o flotă cu concentraţia impurităţilor c_{we}, concentraţia impurităţilor în material după aceste „n" cicluri, este dată de ecuaţia:

$$c_{en} = c_{we} + B^n.R^n.(c_i - c_{we}) \qquad (1.10)$$

Parametrii spălării, pentru acest caz, vor fi:

Pentru „n" cicluri, $$K^n = \frac{c_{en} - c_{we}}{c_i - c_{we}} = B^n.R^n \qquad (1.11)$$

Această relaţie ilustrează dependenţa dintre parametrii de spălare.

Furtner şi Parish au stabilit parametrii spălării, care par a fi constanţi într-un sistem de spălare, fiind independenţi de cantitatea de apă folosită.
Aceasta este valabil însă, pentru soluţii diluate.

1.3.4. - Ecuaţia spălării, în funcţie de utilaj

Ecuaţiile prezentate, pot fi aplicate la orice sistem de spălare.

In continuare sînt redate studiile referitoare la performanţele spălării, consum de apă şi concentraţia impurităţilor pe material, în cazul maşinilor de spălat simple şi modificate.

1.3.4.1. - Maşina de spălat simplă

O maşină de spălat simplă, cu „n" cicluri de spălare, fiecare urmat de o stoarcere, este prezentată în fig.23

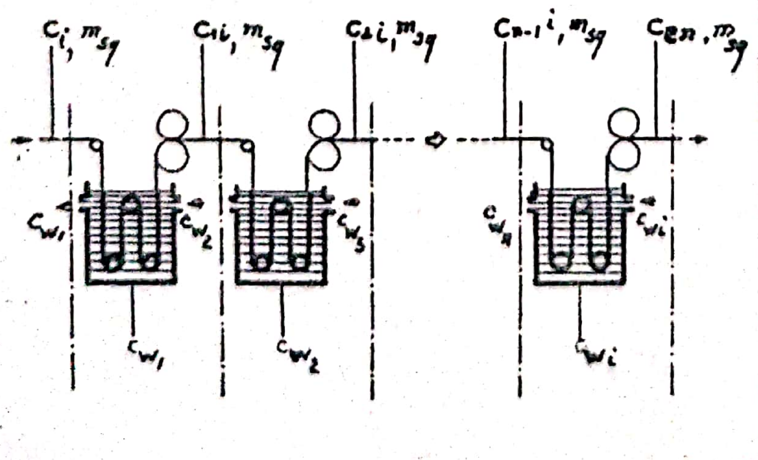


Fig.1. 23 -Maşina de spălat simplă

Materialul intră în cada cu soluţie cu o concentraţie de impurităţi c_i şi iese în final cu o concentraţie c_{en}.

Flota curată, cu o concentraţie a impurităţilor c_{wi}, se găseşte deasemeni în cadă. Dacă se consideră pentru parametrul spălării total, al maşinii K^n relaţia (11), cantitatea de apă adăugată, poate fi obţinută, folosind bilanţul de apă şi bilanţul de impurităţi:

$$c_{en} = \frac{(1 - K^n + F.K^n)c_i + F.(1 - K^n)c_{wi}}{(1 - K^n + F.K^n) + F.(1 - K^n)} \quad (1.12)$$

unde F – „eficacitatea spălării", reprezintă raportul dintre volumul de apă care se scurge din fiecare unitate într-un timp dat şi volumul de apă antrenat de material după stoarcere.

Un exemplu tipic este ilustrat în fig.24.

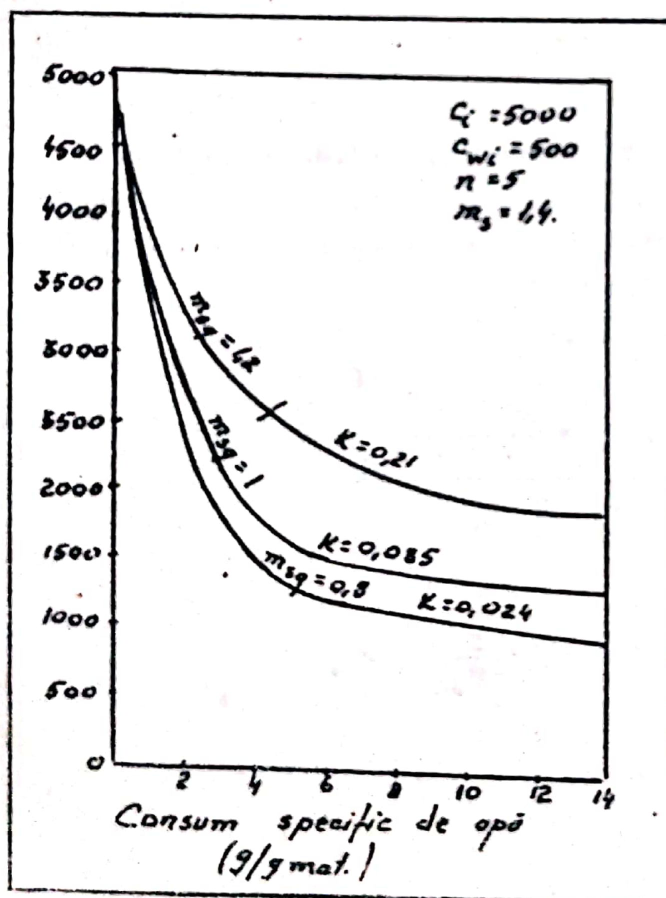


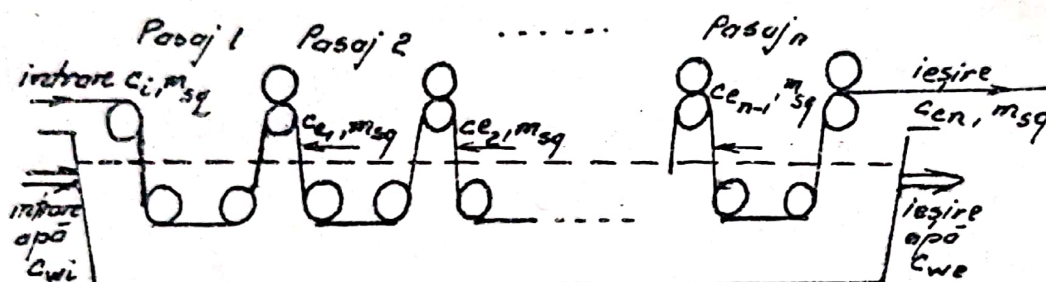
Fig.1.24 - Efectul spălării într-o maşină simplă.

1.3.3.2. - Maşina de spălat în contra-curent

Se consideră n unităţi de spălare, cu sistem în con-

tracurent(fig.25), fiecare unitate de spălare avînd un parametru de spălare „K".

Fig.1.25
Maşina de spălat, cu sistem în contracurent



In acest caz, din bilanţul apei şi al impurităţilor, pentru o singură unitate, sau o unitate combinată, este posibil de estimat concentraţia impurităţilor existente pe material, după a „n" - a unitate de spălare.

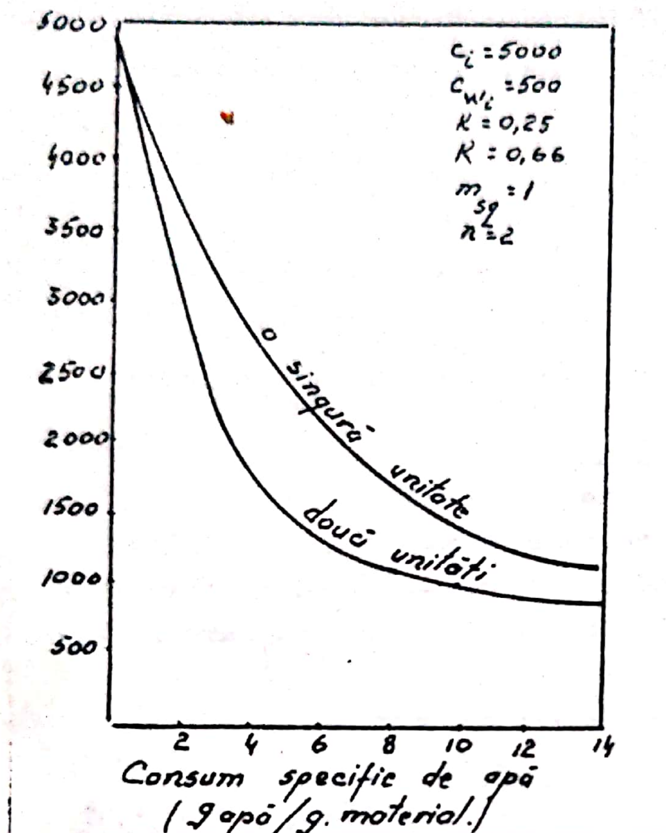
$$c_{en} \equiv \frac{P^n \cdot c_i + F.(1 - K)\frac{F^n - P^n}{(F - P)c_{wi}}}{P^n + F.(1 - K).\ \frac{F^n - P^n}{F - P}} \qquad (1.13)$$

unde, $P = (1 - K + \frac{S}{m_{sq}} \cdot K)$,

$$K = \frac{S}{m_{sq}},$$

S - consumul specific de apă.

Conform ecuaţiilor 12 şi 13, în fig. 26 este redată o comparaţie a celor două situaţii: unităţi în echicurent şi unităţi în contracurent.



Se ilustrează în acest mod că sistemul în contracurent necesită mai puţină apă de cît cel în echicurent, în cazul aceleiaşi cantităţi de material şi aceleiaşi cantităţi de impurităţi îndepărtate în spălare.

Fig. 1.26

1.3.4.3. - Apă reziduală de stoarcere

Se consideră o unitate cu „n" spălări, cu sistem de stoarcere şi de îndepărtare a apei reziduale după fiecare spălare, conform fig. 1.27, cu parametrii K pentru fiecare ciclu.

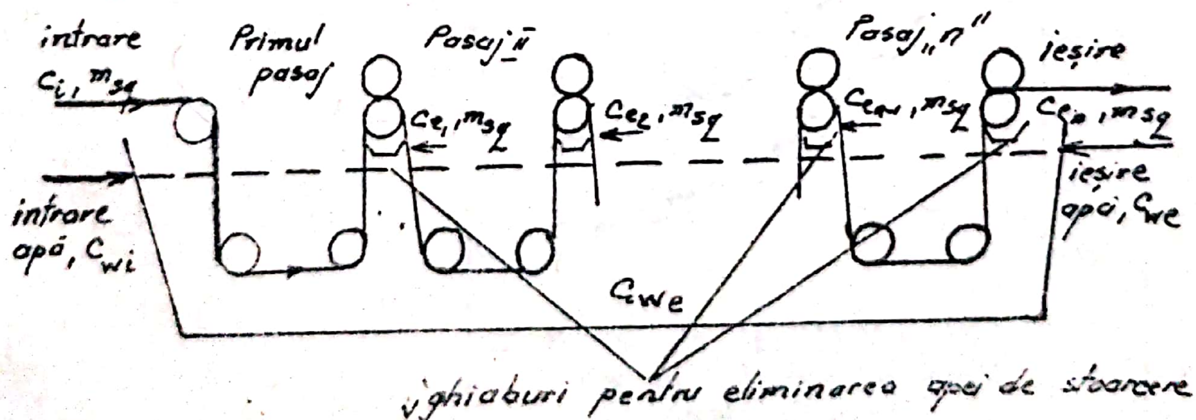


Fig. 1 27.

Din relaţia parametrului de spălare şi a bilanţului de apă şi impurităţi pentru o unitate, deducem că:

$$c_{en} = \frac{(1 - K^n + F.K^n)c_i + F(1 - K^n)c_{wi} - (1-K^m)\,\frac{K(1-R)}{R(1-K)c_i}}{(1 - K^n + F.K^n) + F(1 - K^n) - (1 - K^m)\frac{K(1 - R)}{R(1 - K)}}$$

unde „m" este numărul punctelor de stoarcere aplicate:

$$F = \frac{S}{m_{sq}}$$

Din acest punct de vedere, conform ecuaţiilor 1.13 şi 1.14, fig.1.28 ilustrează o comparaţie între o unitate cu îndepărtarea apei reziduale de stoarcere şi una fără îndepărtarea ei.

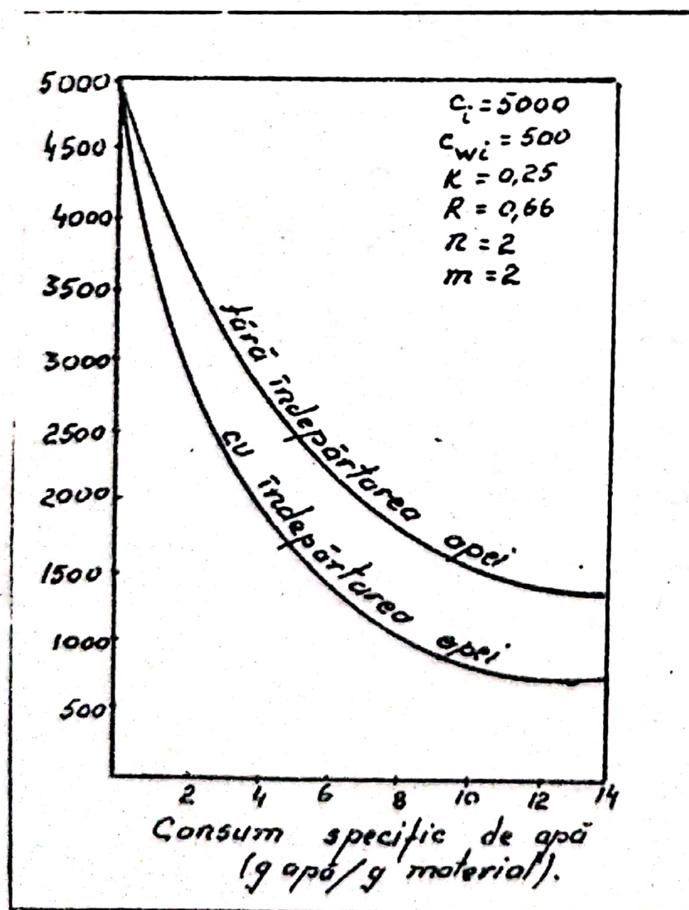


Fig. 1.28 - Spălare cu şi fără eliminarea apei reziduale de stoarcere.

Scanned with OKEN Scanner

1.4. - Consideraţii practice pentru procesul de spălare

1.4.1. - Influenţa parametrilor de lucru

Parametrul spălării „K", ca măsură a eficienţei acestui proces, are o influenţă hotărîtoare în reuşita operaţiei. Valoarea sa numerică este afectată de condiţiile spălării. După cum s-a subliniat anterior, valoarea sa numerică depinde de tipul ţesăturii, de natura impurităţilor, de timpul de imersare, de modul de circulaţie al materialului, de temperatură, etc.

„K" este caracteristic pentru întrega unitate de spălare şi este constant numai cînd toţi factorii de care depinde sînt constanţi.

Intradevăr, parametrul spălării măsoară precizia apropierii concentraţiei impurităţilor de pe ţesătură după spălare, de concentraţia în soluţia în care a fost spălată.

Unitatea ideală, perfect eficientă, care realizează echilibrul între ţesătură şi soluţie şi face ca aceste concentraţii să fie egale, are un parametru de spălare egal cu zero.

La cealaltă extremă se găseşte unitatea complet ineficientă, care nu îndepărtează impurităţile de pe ţesătură, cu parametrul de spălare - 1.

Intre aceste limite, orice creştere a eficienţei procesului de spălare este reprezentată de o reducere a valorii parametrului „K".

- Timpul de imersare poate fi considerat o variabilă de bază a procesului; parametrul spălării descreşte cu creşterea timpului, conform diagramei din fig, 1.29.

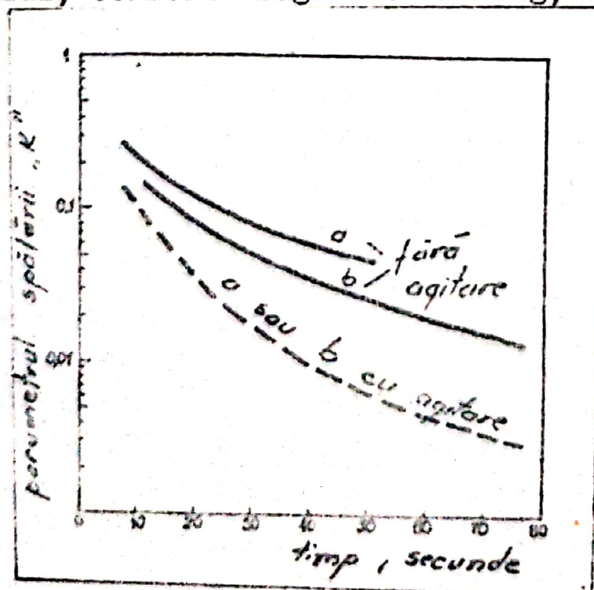


Fig. 1.29
Dependenţa parametrului spălării de durata de imersare.

Viteza de trecere a țesăturii prin baia de spălare are un efect definit asupra rezultatului; o viteză mai mare realizează pentru același timp de imersare un parametru „K" mai scăzut. Acest fapt este atribuit turbulenței locale cauzate de mișcarea materialului prin flotă. Fig. 1.29 ilustrează deasemeni, efectul turbulenței adiționale, cauzată de agitarea lichidului.

S-a demonstrat că si atunci cînd materialul staționează aproximativ 0,3 din timp în afara flotei de spălare, rezultatul este același cu cel obținut în cazul unei imersii totale (Fig.1.30)

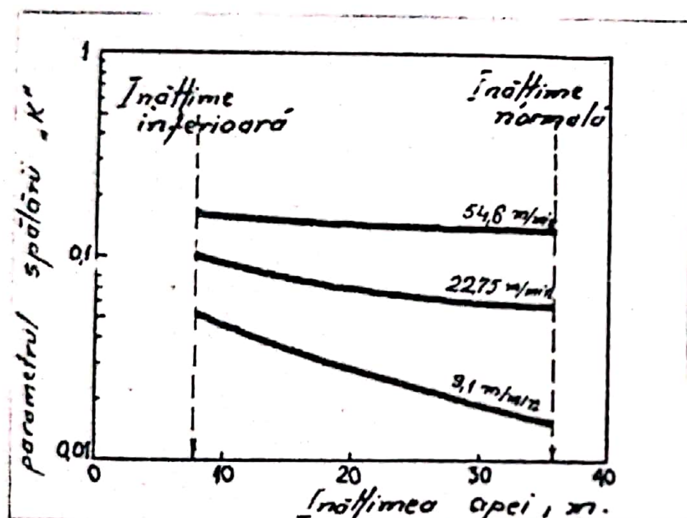


Fig. 1.30

Efectul nivelului apei asupra parametrului spălării.

Acest efect a fost cercetat prin scăderea nivelului apei, în mod gradat, pînă la o poziție minimă, în care numai rolele inferioare de conducere au rămas acoperite. La o viteză mai mică a materialului, s-a observat o creștere apreciabilă a parametrului „K". Aceasta demonstrează că orice modalitate de accelerare a interschimbului de impurități, este eficientă numai daca influența sa este resimțită foarte aproape de suprafața materialului.

Este de așteptat că îndepărtarea eficientă a impurităților solubile în apă rezultă dintr-un flux de lichid de spălare prin interiorul materialului. Acest lucru a fost confirmat printr-o serie de experiențe, în care materialul a parcurs un spațiu așezat peste un compartiment de aspirație, sub nivelul apei, conform fig. 1.31.

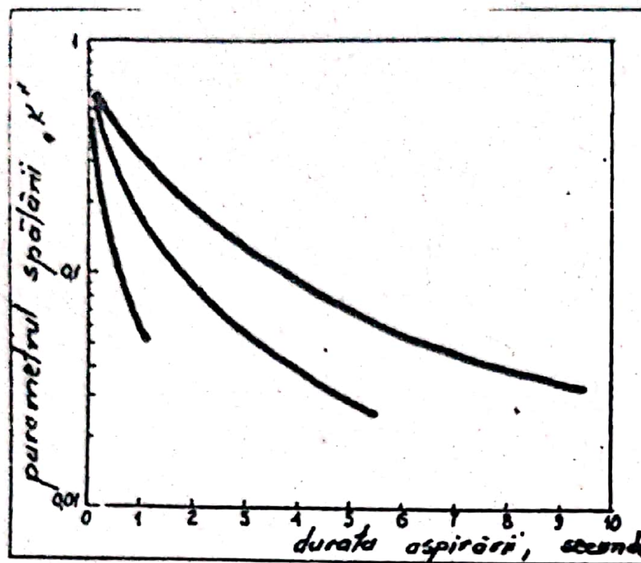


Fig. 1.31.
Efectul aspirării apei asupra parametrului „K"

Deşi aspirarea este mult mai eficientă de cît imersarea, există numeroase dificultăţi de ordin practic în calea realizării unor timpi de aspiraţie adecvaţi, pentru viteze mari ale materialului.

O altă condiţie, care se presupune hotărîtoare pentru reducerea parametrului spălării, este <u>creşterea temperaturii</u>. Efectul acesteia, prezentat în fig. 1.32, este de asemeni dependent de agitare, deşi aceasta are aceiaşi semnificaţie şi la temperaturi ridicate.

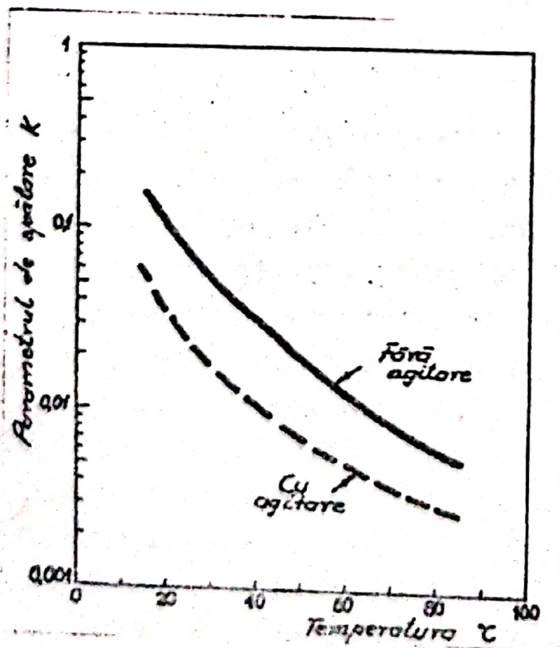


Fig. 1.32.
Dependenţa parametrului spălării, de temperatura băii.

Capitolul 2 - PREGATIREA TESATURILOR TIP BUMBAC

2.1. - Caracteristici fundamentale ale fibrei de bumbac

2.1.1. - Fibra de bumbac înainte de deschiderea capsulei (bumbacul „niciodată uscat")

Fibrele de bumbac cresc sub formă de celule individuale care se desvoltă din stratul epidermic al semințelor plantei bumbac, genul botanic Gossipyum din familia malvaceelor. Ea atinge lungimea finală în cca. 2-3 săptămîni, ceea ce reprezintă cca. o treime din perioada totală de creștere; în acest timp fibra este constituită din peretele primar care înconjoară citoplasma vie din centrul denumit lumen.Depunerea straturilor de celuloză care constituie peretele secundar începe din momentul în care fibra atinge lungimea ei completă și continuă pînă la deschiderea capsulei.Mecanismul sintezei celulozei și formarea peretelui implică un sistem de microtubuli în stratul exterior al citoplasmei (partea vie a celulei aflată în lumen), microtubuli ce par să aibă o orientare paralelă cu microfibrilele, deși microfibrilele sînt sintetizate în mai mult de cît o singură orientare.

Peretele secundar constituie cca. 95% din celuloza totală din fibră și are o deosebită importanță pentru caracteristicile fibrei.

Pe măsură ce se depune peretele secundar descresc progresiv sorbțiile iodului și a colorantului, cresc progresiv rețineri le de deuteriu și punctele de amplitudine maximă în funcția de distribuție a ordinei laterale, ceea ce arată că o parte din celuloză, puțin ordonată este depusă alături de un material puternic cristalin.

Modificările în accesibilitate sugerează că structura devine mai compactă, cu pori și canale mai mici între fibrilele elementare, ducînd la o descreștere a suprafețelor interne.
Pe măsură ce peretele secundar se îngroașă și fibra se maturizează, are loc o interacțiune interfibrilară care duce la un compus fibrilar de mare ordonare, în care unitățile elementare sînt modest asociate între ele (prin punți de hidrogen) și plastificate cu apă.

Fibra matură în stare „niciodată uscată", constă dintr-

un tub cilindric, încovoiat în mai multe locuri, în vederea acomodării în spaţiul disponibil în capsulă. In acest tub se pot distinge următoarele straturi:

- cuticula, un strat exterior ceros care poate conţine de asemenea şi proteine şi pectine;
- peretele primar, cu fibrilele orientate împletite într-o reţea, care conţine pectine, proteine şi ceruri;
- primul strat subţire al peretelui secundar, organizat oarecum diferit de celelalte straturi;
- partea principală a peretelui secundar, porţiunea principală a fibrei, compusă din straturi de fibrile separate între ele prin apă, în fibra „niciodată uscată";
- lumenul umplut cu citoplasmă şi soluţii celulare.

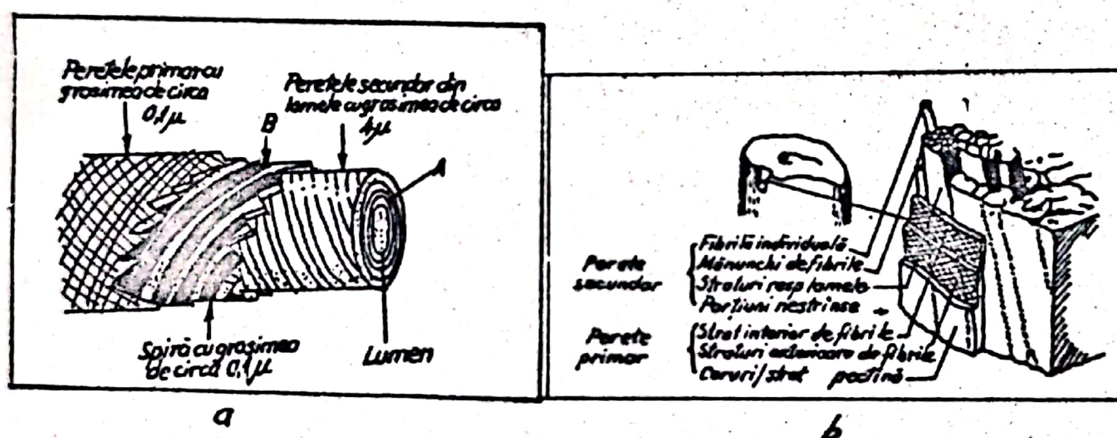


Fig.2.1. - Reprezentarea schematică a fibrei de bumbac care arată trăsăturile structurale majore şi forma rotundă a secţiunii fibrei, înainte de contracţia pe care o suportă fibra la prima uscare.

Cristalinitatea celulozei în peretele secundar al fibrei mature neuscate este uşor mai mare sau cel puţin egală cu cristalinitatea fibrei uscată şi reudată. Totuşi accesibilitatea fibrei „niciodată uscată"este mai mare (cu 50-100%) de cît a fibrei uscate. Cristalinitatea mai mare în bumbacul neuscat, indică faptul că fibrilele elementare sînt aranjate într-o stare de mare ordonare, în timp ce conţinutul mare de umiditate şi accesibilitatea mare constituie un indiciu că fibrilele cristaline elementare sînt înconjurate şi plastificate cu apă.

Referitor la indicii fizico-mecanici, la fibrele extrase din capsula de bumbac nedesfăcută şi menţinute umede, se observă un tip deosebit de rezistenţă la rupere.

Acest comportament, observat la fibrele rupte în urma unei solicitări la întindere, indică o alunecare interfibrilară datorită plasifierii de către apă; la întindere apar legături de hidrogen ireversibile între unităţile microstructurale, datorită îndepărtării apei prin stoarcere. Curbele alungire-sarcină, pentru fibrele de bumbac „niciodată uscat" şi ale celor de bumbac odată uscat şi reudat, arată că alungirea la rupere ale primelor este de două pînă la trei ori mai mare de cît alungirea la rupere ale fibrelor reudate, modulul fiind, în medie, crescut ireversibil la uscare (Fig. 2.2.).

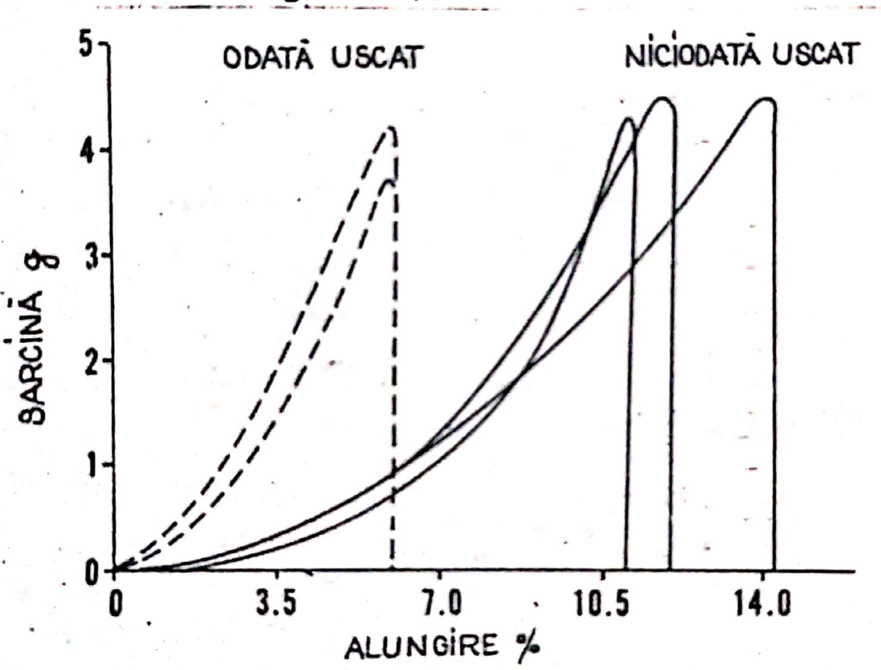


Fig.2.2. - Curbele sarcină - alungire pentru fibrele de bumbac „niciodată uscat" şi odată uscat, măsurate în stare umedă.

Mobilitatea internă mare, caracteristică fibrelor de bumbac „niciodată uscat", poate fi menţinută prin împiedicarea formării legăturilor de hidrogen, ireversibile, care se produc la prima uscare.Prin introducerea de legături transversale formaldehidice sau prin grefarea de acrilamidă în condiţii controlate, formarea legăturilor de hidrogen la uscare este blocată Fibrele astfel modificate îşi menţin o alugire mare, repriză mare şi constantă de difuziune mare.

2.1.2. - Fibra de bumbac uscată în aer

In esenţă, fibra de bumbac uscată în aer, poate fi privită ca o asamblare de fibrile elementare cristaline, fibrile care la rîndul lor sînt asociate în unităţi arhitectonice mai mari, răsucite în straturi elicoidale, cu un unghi de înclinare al spiralei de cca. 22°, formînd un tub gol, colapsat. Această răsucire regulată a fibrelor este întreruptă frecvent, prin întoarcerea unghiului de înclinare al spiralei. Peste această structură este suprapusă o secţiune transversală neregulată, adesea ovală sau în formă de fasole şi o mulţime de răsuciri în lungime.

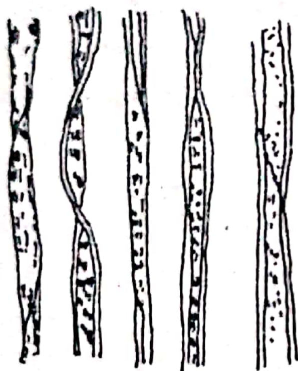


Fig.2.3. - Zone de inversiune(răsucire), ale fibrelor de bumbac colapsată (contractată prin uscare).

Deformări şi tensiuni interne, caracterizează fibra uscată, la toate nivelele structurale.

Fibra ca atare nu este foarte rezistentă la rupere şi se poate presupune că sub acţiunea unei sarcini se produce o alunecare a fibrilelor. Cu cît contactele de reţea între fibrile sînt mai bune, cu atît mai mare este rezistenţa la alunecare şi cu atît mai mare este rezistenţa fibrei, pentru că forţele de tensionare se repartizează de la fibrilă la fibrilă, peste întreaga fibră.

Avînd în vedere sistemul elicoidal, se poate considera că deformarea acestuia implică o proporţie mai mare de mişcare de alunecare a fiecărei elice singulare, pînă la cel mai mic element independent, care poate fi microfibrilar sau un aglomerat mai mare, de exemplu, macrofibrilar. Forţe superficiale între elice adiacente reduc capacitatea de alunecare şi în acest mod

se caracterizează rigiditatea, modulul elastic, păstrarea formei şi friabilitatea fibrei de bumbac.

O structură ideală a fibrei, care ar corespunde unei rezistenţe foarte mari, ar implica o uniformitate perfectă a contactului dintre fibrile, în întregul ansamblu al substanţei fibroase. Fibrele reale nu au - din nefericire - o asemenea uniformitate; dimpotrivă, densitatea de împachetare variază apreciabil în structura de ansamblu a fibrei. Se pare că această imperfecţiune de structură a fibrei de bumbac îşi are originea la prima uscare pe cîmp. Fibra naturală din capsula nedeschisă este cu siguranţă foarte bine orientată, dar în stare umflată, puţin rezistentă şi de aceea susceptibilă de deformări plastice. Apa dintre fibrile se evaporă, desumflarea provoacă apropierea fibrilelor cu formarea de legături de hidrogen între ele, iar fibra „se prăbuşeşte" sub formă de panglică. Efectul acestei comprimări se reflectă în aspectul caracteristic al secţiunii transversale, care variază de la o formă de boabă de fasole, pînă la o formă ovală sau aproape circulară, în funcţie de grosimea peretelui. KassenbecK a identificat o structură bilaterală a bumbacului, cu patru zone distincte, care diferă nu numai prin organizarea structurii fine, ci de asemenea, prin accesibilitatea şi reactivitatea lor.

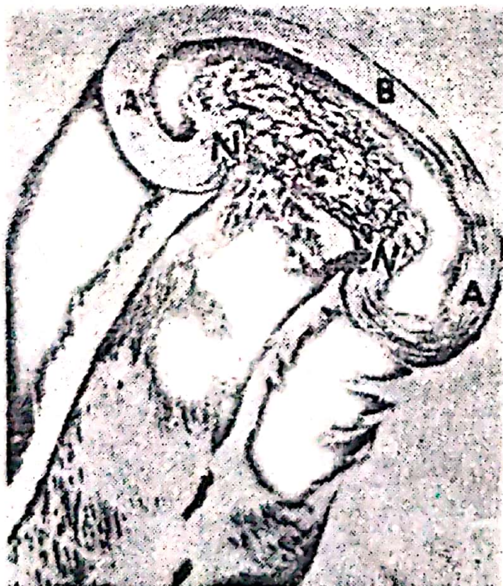


Fig.2.4. - Modelul morfologic al peretelui secundar, al fibrei de bumbac colapsate.

Zonele A corespund extremităţilor foarte curbate ale secţiunii şi prezintă cea mai mare densitate de împachetare în structura fibrilară; sînt zonele cele mai puţin accesibile.

Zona B (partea convexă), are o structură de straturi concentrice bine definită. Această zonă este mai accesibilă pentru reactivi, de cît cele două zone A, în special în regiunile sale periferice.

Zona C, care formează partea colapsată a secţiunii transversale, este cea mai accesibilă şi cea mai reactivă. Ea se caracterizează printr-o structură mai dezorganizată şi mai afînată, spre deosebire de zonele A şi B.

Zonele N sînt zone de graniţă, neutre, între zonele A şi C.

Colapsul fibrei perturbează structura fibrilară, într-o măsură dependentă de soiul bumbacului. Comprimarea fibrei determină repartiţia neuniformă a legăturilor interfibrilare, dar şi repartiţia neuniformă a punctelor de inflexiune. De altfel, unii indici arată că perturbaţiile structurale joacă un rol şi în sensibilitatea mărită a fibrelor la degradări enzimatice şi la pătrunderea murdăriei grase.

Neuniformitatea de repartiţie a punctelor de inversiune contribuie şi la rezistenţa relativ mică a fibrei la solicitări mecanice; tensiunea se concentrează în anumite sectoare, în special acolo unde distanţa dintre zonele de inversiune este anormal de mare sau mică. Concentrarea mare de tensiuni poate produce ruperea prematură a fibrei.

In exploatarea practică a materialelor din bumbac intervine rar o sarcină de rupere care să provoace ruperea fibrei. Apar în schimb, sarcini mici, repetate, pre cum şi solicitări la abraziune.

In condiţiile uzurii practice, mecanismul ruperii unei fibre se explică în deosebi printr-o destrămare progresivă a suprafeţei fibrei şi anume, pe partea concavă, cu împachetare mai slabă şi mai puţin uniformă şi printr-o disociere consecutivă a regiunii fibrilare astfel descoperite.
Se pare că pentru acest mecanism, legăturile dintre fascicolele fibrilare, joacă un rol foarte important. Un tratament care ar contribui la o aranjare fibrilară mai regulată, ar trebui să aibă ca efect, în primul rînd, mărirea rezistenţei fibrei

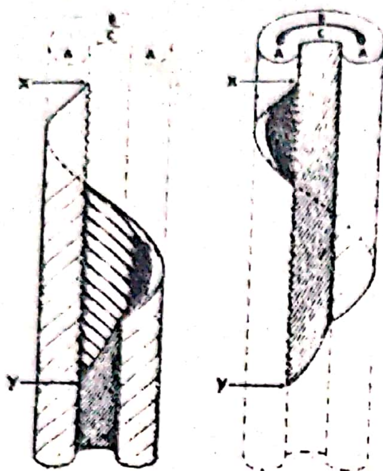


Fig. 2.5. - Modelul mecanismului de rupere a fibrei de bumbac colapsată.

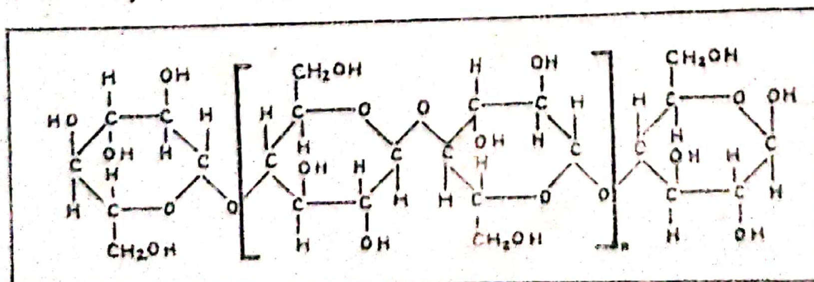
2.1.3. - Actiunea agenţilor fizici şi chimici asupra celulozei

2.1.3.1. - Celuloza; structură moleculară şi supramoleculară

Celuloza, materialul pereţilor celulei plantei de bumbac, constituie unul dintre cele mai răspîndite polizaharide din natură.

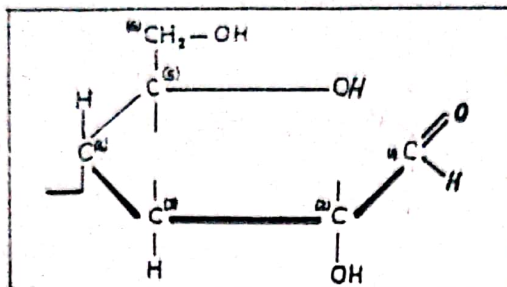
Analiza elementară a celulozei indică: carbon - 44,4%, oxigen - 49,4%, hidrogen - 6,2%, ceea ce corespunde formulei empirice $C_6H_{10}O_5$, respectiv $(C_6H_{10}O_5)_n$, considerînd proprietăţile caracteristice polimerilor înalţi, pe care le prezintă celuloza.

Cu privire la <u>structura macromoleculei</u>, este stabilită pentru celuloză, următoarea formulă:



Scanned with OKEN Scanner

Inelul marginal din dreapta lanţului, $C_6H_{11}O_6$, are o grupă aldehidică mascată, în locul ei apare hidroxilul glicozidic (la C_1). Forma deschisă a acestui ciclu marginal este:



închiderea ciclului realizîndu - se prin legătura semiacetalică 1 - 5.

Macromolecula celulozei este deci, o moleculă filiformă, formată din resturi d-glucopiranozice, legate β-glucozidic, în poziţia 1-4, prin punţi de oxigen, rotite cu 180° unul faţă de altul.

Celuloza este considerată ca o substanţă chimic omogenă şi polimer heterogenă, în sensul că formula chimică este aceiaşi pentru toate lanţurile macromoleculare, dar lungimea lor variază. Polidispersitatea celulozei o încadrează în sistemele de polimeri -omologi.

Gradele de polimerizare stabilite de Staudinger, prin metoda vîscozimetrică,indică pentru celuloza bumbacului, valoarea de 3020.

Structura chimică indicată mai sus corespunde unei structuri limite (ideale).

Pentru celulozele reale, obţinute din diferitele surse generatoare, omogenitatea structurală este deranjată în diverse moduri. Astfel, se găsesc în structura macromoleculei, în cantităţi mici, şi alte monoze, cicluri de tipul furanului, precum şi unităţi de formă liniară, unele resturi de acizi uronici. Aceste neuniformităţi constituie „puncte slabe" în structura lanţului macromolecular, stabilitatea legăturilor glucozidice vecine fiind astfel micşorată.

Cu privire la structura supramoleculară, considerînd asamblarea fibrilară a macromoleculelor celulozice ale bumbacului, primele elemente arhitectonice, le constituie fibrilele elementare (cristalite), care pot fi puse în evidenţă cu ajutorul microscopiei electronice.

Informaţii privind natura detaliată a fibrilelor elementare, provin de la dimensiunile celulareale unităţii cristaline (difracţia razelor X), de la structura hidrocelulozei şi uniformizarea gradului de polimerizare (hidroliză acidă) şi capacităţile relative de reacţie ale hidroxizilor de la C_2, C_3, C_6.

Fibrila elementară este considerată a fi complet cristalină.

Bazate pe aceste studii şi pe disponibilităţile relative ale grupelor hidroxilice în reţeaua de înaltă cristalinitate a celulozei I, suprafeţele idealizate ale secţiunilor transversale ale fibrilelor elementare „perfecte" pot fi reprezentate ca în fig. 2.6.

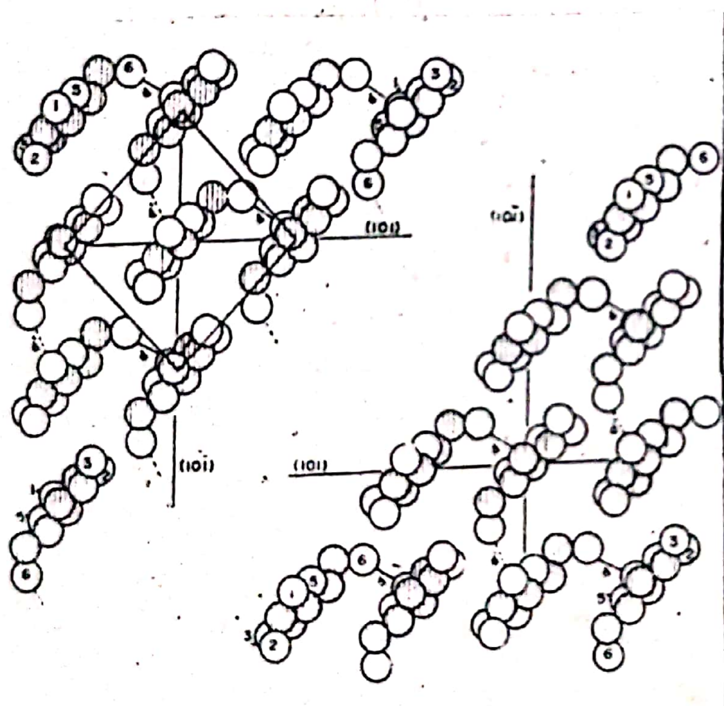


Fig. 2.6. Modelul secţiunii transversale a fibrilei elementare celulozice.

Proiecţia celulei elementare este redată printr-un paralelogram. Direcţia catenelor macromoleculare este perpendiculară pe planul proiecţiei. Proiecţiile modelelor de umflare a spaţiilor pentru resturile D-gluco-piranozice în stînga şi în dreapta se află în planul 101, iar cele de sus şi de jos se află în planul 101. Cercurile haşurate reprezintă atomii de carbon, iar cele albe indică atomii de oxigen. Legăturile de hidrogen în planurile 101 indicate prin d şi linii pline, au lun-

gimea de cca. 2,4 Å, iar cele din planurile 101, indicate prin d' şi linii punctate au lungimea de 2,8 Å.

Se presupune că suprafeţele reale ale fibrilelor elementare deviază într-o măsură mai mică sau mai mare de la acele suprafeţe perfecte, idealizate; doar suprafeţele strîns interpătrunse prin legături de hidrogen (care sînt inaccesibile) sînt considerate că au un grad de perfecţiune foarte apropiat de acelea din figura 2.6.In figura următoare (2.7.), aceste suprafeţe sînt notate cu A. Tipul de suprafeţe notate cu B deviază de la perfecţiune prin ruperea unei anumite proporţii de legături de hidrogen, în timp ce tipurile de suprafeţe notate cu C reprezintă ruperea unei proporţii mult mai mari de legături de hidrogen.

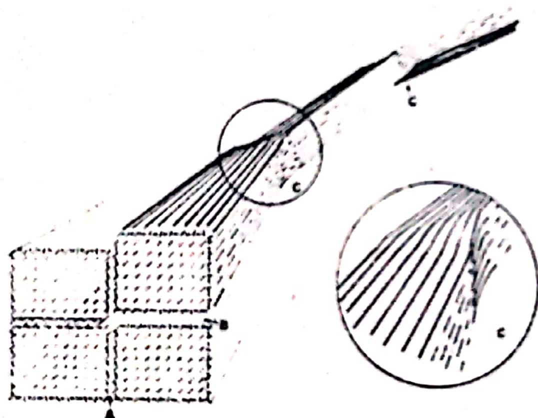


Fig. 2.7. - Reprezentarea schematică a fibrilei elementare, cu evidenţierea celor trei tipuri de suprafeţe.

Suprafeţele indicate în figura 2.7. au următoarele semnificaţii:

A - suprafeţe interpătrunse şi de mare ordonare, inaccesibile;

B - suprafeţe uşor dezordonate, uşor accesibile;

C - suprafeţe deformate şi răsucite.

Tipul C de suprafeţe se găseşte la exteriorul segmentelor fibrilei elementare, care este supusă unor tensiuni de încovoiere-răsucire. Aceste suprafeţe sînt uşor accesibile, iar legăturile glucozidice în aceste regiuni sînt în mod deosebit sensibile la atacul hidrolitic, care duce la o anumită degradare moleculară, cu formarea de hidroceluloză.

Scanned with OKEN Scanner

2.1.3.2. - Acţiuni de umflare şi dizolvare

- Acţiunea alcaliilor şi aminelor. Aceşti agenţi pătrund între unităţile microstructurale din soluţii de concentraţii mici, iar din soluţiile concentrate, pătrund în fibrilele elementare cristaline, rupînd legăturile de hidrogen dintre catenele macromoleculare celulozice.

Mecanismul este diferit pentru cele două tipuri de agenţi de umflare. Hidroxidul de sodiu de concentraţie adecvată, ca aceia folosită în mod obişnuit în mercerizare, formează un celulozat de sodiu (natriu-celuloză), prin interacţiunea ionilor de sodiu ai acestei baze tari cu hidrogenii slab acizi ai grupelor hidroxilice de la C_2, C_3, C_6; umflarea este provocată de moleculele de apă care solvatează ionii de sodiu. Dizolvarea incipientă a celulozei este limitată numai de forţele de coeziune dintre lanţurile macromoleculare de celuloză.

Amoniacul lichid (agent de umflare din categoria aminelor) rupe legăturile de hidrogen dintre macromoleculele de celuloză, datorită faptului că atomul de azot, cu electronii săi neparticipanţi, este capabil să realizeze o puternică interacţiune donor-acceptor, cu hidrogenii protonizabili ai grupelor hidroxilice de la C_2, C_3, C_6. Legăturile de hidrogen OH...N sînt mai puternice de cît legăturile OH....O şi astfel acestea din urmă sînt rupte şi lanţurile celulozice sînt îndepărtate, moleculele de amoniac înlocuind unele sau toate legăturile de hidrogen inter şi intramoleculare, care în mod normal, fixează lanţurile macromoleculare de celuloză în microstructura bumbacului.

In stare umflată, hidroxidul de sodiu separă straturile de macromolecule de celuloză din planul 101 adiacente. Se presupune că amoniacul lichid acţionează în mod similar.

Cînd agentul de umflare este îndepărtat, legăturile de hidrogen sînt refăcute în şi între straturile de macromolecule de celuloză, dar întregul proces de desfacere şi refacere a legăturilor de hidrogen determină modificări în structura fină a fibrei. Secţiunea transversală a fibrei este mai rotunjită, indiferent dacă agentul de umflare este hidroxidul de sodiu sau amoniacul, dacă tratarea se face cu sau fără tensionare.

Amoniacul lichid pătrunde în bumbac şi îl umflă mai repede de cît hidroxidul de sodiu, dar ultimul determină o umflare

mai extensivă.

Peretele primar (dacă este intact) tinde să se contracte, limitînd creşterea în diametru a fibrei, silind-o să se umfle spre interiorul ei, cu închiderea lumenului. Răsucirile în lungul fibrei descresc ca număr, iar fibrele umflate sub tensionare sînt mai liniare de cît fibrele originale sau de cît cele umflate în stare netensionată.

După aceste date morfologice se constată diferenţe calitative foarte mici între fibrele umflate cu hidroxid de sodiu şi cu amoniac lichid. Amoniacul determină o descreştere substanţială în lăţimea fibrilei elementare (cu cca. 35%), în timp ce hidroxidul de sodiu determină o creştere mică.

Reluînd aspectele comparative ale celor două tratamente alţi cercetători au găsit că ambele tratamente conduc la o fibră mai izotropă de cît celuloza bumbacului nativ şi în ambele cazuri celula elementară a bumbacului nativ este expandată prin creşterea distanţei între planele 101. Totuşi, natura complexului de umflare format între celuloză şi fiecare reactant este diferită. Modificări în dimensiunile celulei elementare, considerate în conjuncţie cu reţeaua de legături de hidrogen, arată că diferenţele în complexele de umflare provin în primul rînd din abilitatea fiecărui reactiv de a afecta legăturile de hidrogen în planele 002, dintre hidroxilii de la C_2 şi C_6.

Deoarece materialele celulozice pot fi considerate ca produse de descompunere ale acestor complexe de umflare, structura lor depinde de asemenea, de modul de descompunere. Modificările termodinamice care însoţesc îndepărtarea fiecărui agent de umflare, afectează în final structura reţelei.

Unghiul de orientare la raze X al bumbacului tratat cu NaOH concentrat diferă foarte puţin sau de loc faţă de cel al fibrelor natratate, dacă nu se aplică tensiune; dacă se aplică tensiune, unghiul descreşte.
Pe de altă parte, umflarea în hidroxid de sodiu tinde să dezordoneze fibrilele elementare, ceea ce se manifestă prin creşterea orientăriifaţă de axa microfibrilelor, de la 10^{o} la 13^{o}

In timp ce umflarea fără tensionare în amoniac lichid sau în hidroxid de sodiu provoacă modificări marginale ale rezistenţei la rupere a fibrelor, alungirea la rupere creşte foarte mult, aşa cum rezultă din tabelul 2.1., care prezintă modi-

ficările proprietăţilor fizice ale fibrelor de bumbac datorate tratării cu NaOH şi amoniac lichid.

Tabelul 2.1.

Tratamentul	Date obţinute cu raze X		Densitatea g/cm^3	Repriza %	sorbţia de iod mg/g	Rezis- g/tex	Alungirea %
	Zone amorfe %	Unghiul de orientare, grade					
Tratare cu NH_3 fără tensionare	61-70	30,9-32,7	1,53	9,8-10	112-155	22-25	11
Idem, cu tensionare	52-57	17,6-20,5	1,52	9,8-10,3	135-140	31-38	3-6
Tratare cu NaOH fără tensionare	60	30,4-32,0	1,53	9,9-10	111-122	28	16
Idem, cu tensionare	-	21,1-21,2	1,52	9,7-10	114-119	32-35	6
Martor	24-29	32,3-35,2	1,55	7,2-8,4	36-46	26	7

Limitele reprezintă fibre cu grade foarte diferite de maturitate.

Umflarea sub tensiune sau reîntinderea în timpul umflării determină o substanţială creştere a rezistenţei la rupere şi o uşoară descreştere a alungirii la fibrele umflate, în orice mediu.

Configuraţiile expansiunii în metacrilat ale fibrelor umflate sînt foarte diferite. In general, fibrele umflate în amoniac lichid prezintă configuraţii ale expansiunii asemănătoare cu bumbacul original, în timp ce fibrele umflate în NaOH prezintă o structură a porilor mai fin dispersată, izodiametrică.Configuraţia fragmentării fibrilelor din peretele secundar al fibrei, indică o textură mai încreţită şi mai dezordonată pentru fibrele umflate fără tensionare şi o textură mai orientată şi mai compactă pentru fibrele umflate sub tensiune.

Atît prin tratare cu amoniac lichid, cît şi prin tratare

cu hidroxid de sodiu, proporţia de celuloză dezordonată este mărită substanţial - dublată sau triplată - şi aceasta are o influenţă directă asupra densităţii (micşorînd-o), asupra reprizei(care creşte), şi asupra accesibilităţii (care va deveni şi ea mai mare).

In cadrul tehnologiilor de tratare chimică a materialelor celulozice, efectul tratamentelor de umflare alcalină în funcţie de parametri, are o deosebită importanţă.

Astfel, în soluţii de NaOH, celuloza absoarbe ionii de sodiu în corelaţie cu concentraţia soluţiei, conform diagramei:

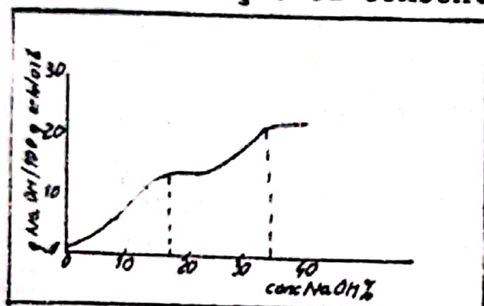


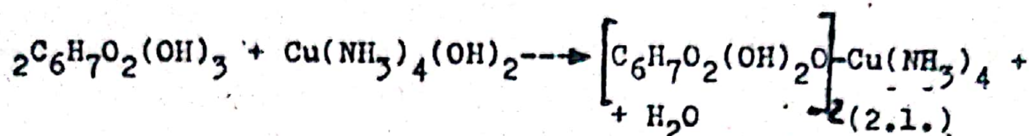
Fig.2.8. - Absorbţia NaOH, în funcţie de concentraţia soluţiei.

Se remarcă o creştere a absorbţiei cu concentraţia de NaOH pînă la valoarea de 16%, la care rămîne constantă şi o recăpătare a alurii ascendente, după concentraţia de 24%. La concentraţii peste 35% există o a doua zonă de constanţă a absorbţiei.

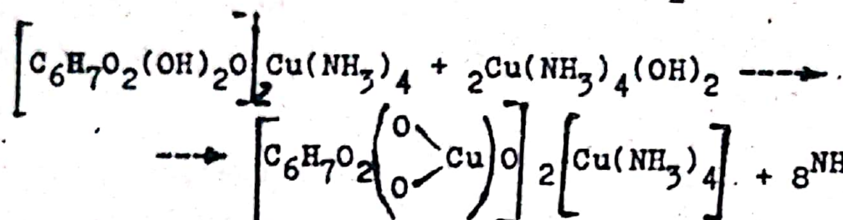
In ceea ce priveşte variaţia umflării în funcţie de concentraţia soluţiei, ea creşte pînă la un punct, apoi scade iar. Pentru bumbac, umflarea maximă la 25°C este atinsă la o concentraţie de 18%, iar la 0°C, la o concentraţie de 12-14%.
Creşterea concentraţiei de ioni de sodiu din interiorul fibrei, la tratarea cu hidroxid, are drept consecinţă o atracţie osmotică a apei din soluţia exterioară.
Apariţia unui maxim al umflării, la o anumită concentraţie, se explică prin faptul că odată cu creşterea concentraţiei de ioni de sodiu în soluţie, se produce o reîmpărţire a apei de hidratare din soluţia concentrată, adică hidratarea noilor ioni se realizează pe seama ionilor existenţi în fibră. Scade deci hidratarea ionilor absorbiţi în fibră şi corespunzător, umflarea.

Umflarea fibrei creşte cu scăderea temperaturii; astfel la 18°C, într-o soluţie de 22% NaOH, diametrul fibrei creşte cu 10%, la 0°C cu 48%, la -10°C cu 66%.
Reacţia dintre celuloză şi NaOH este însoţită de degajare de căldură şi aceasta explică corelaţia exprimată.

- Acţiunea soluţiei amoniacale de oxid de cupru: Este o acţiune specifică de umflare şi dizolvare, datorită formării unei combinaţii chimice complexe cu celuloza, solubile în exces de amoniac:



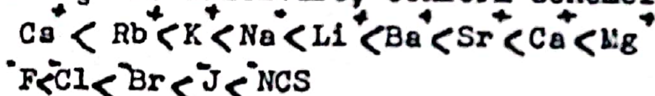
$$2C_6H_7O_2(OH)_3 + Cu(NH_3)_4(OH)_2 \longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2O]_2Cu(NH_3)_4 + H_2O \quad (2.1.)$$



$$[C_6H_7O_2(OH)_2O]_2Cu(NH_3)_4 + 2Cu(NH_3)_4(OH)_2 \longrightarrow [C_6H_7O_2(O_2>Cu)O]_2[Cu(NH_3)_4] + 8NH_3 + 4H_2O$$

Acţiunea soluţiei cuproamoniacale asupra celulozei formează baza procedeului de obţinere a fibrelor de celuloză regenerată cuproamoniacale şi a determinării gradului de polimerizare a celulozei.

- Acţiunea unor săruri asupra celulozei este deasemeni de umflare şi de dizolvare, conform schemei:



$Cs^+ < Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+ < Ba^+ < Sr^+ < Ca^+ < Mg^+$

$F^- < Cl^- < Br^- < J^- < NCS^-$

- Acizii minerali concentraţi, în anumite condiţii umflă fibrele celulozice, putînd merge pînă la dizolvarea lor.

Astfel, asupra bumbacului, acidul sulfuric concentrat are efecte diferite, în funcţie de temperatura şi concentraţia de tratare. Trebuie precizat că este vorba de acţiuni de scurtă durată, care nu duc la dizolvarea fibrelor.

La concentraţii de 65-70%, acidul sulfuric dizolvă celuloza, la o temperatură de 5-10°C. Din această soluţie, celuloza poate fi regenerată prin diluare cu apă, săruri, obţinîndu-se „amiloidul", care prezintă roentgenograma celulozei regenerate.

In funcţie şi de alţi factori ca structura firelor şi a ţesăturilor, alternarea tratamentului acid cu mercerizarea propriu-zisă, se obţin efecte de pergamentare (articole „Opal", „Transparent"), sau modificarea tuşeului ţesăturii, care devine „lînoasă"

Efectele pot fi obţinute şi local, prin rezervarea unor porţiuni ale materialului, înainte de aplicarea tratamentului acid.

Efecte asemănătoare se pot obţine şi prin acţiunea acizilor fosforic, azotic, clorhidric sau a clorurii de zinc.

2.1.3.2. Acţiuni care provoacă degradarea celulozei

Considerîndu-se structura lanţului macromolecular, degradările celulozei se produc datorită următoarelor cauze:

- Stabilităţii reduse a legăturilor glucozidice dintre inelele elementare, la acţiunea agenţilor chimici;
- transformăriihidroxililor în grupe carbonilice sau carboxilice, la oxidare,
- influenţei exercitate de noile grupe provenite din oxidare asupra stabilităţii legăturilor glucozidice,
- existenţei în lanţurile macromoleculare de celuloză, a „punctelor slabe", determinate de deranjarea omogenităţii structurale a lanţurilor prin inele deschise, inele de tip furanozic, grupe carboxil, etc.

In cursul tratamentelor chimice, degradarea celulozei se poate produce prin: -hidroliză, oxidare, acţiuni termice, acţiuni fotochimice, acţiuni biochimice.

După diversele condiţii de degradare a celulozei, se pot forma două tipuri de degradare şi anume:

- degradări evidente, cu scăderea gradului de polimerizare
- degradări mascate, caracterizate prin sensibilitate crescută la acţiunile ulterioare, deşi gradul de polimerizare rămîne intact.

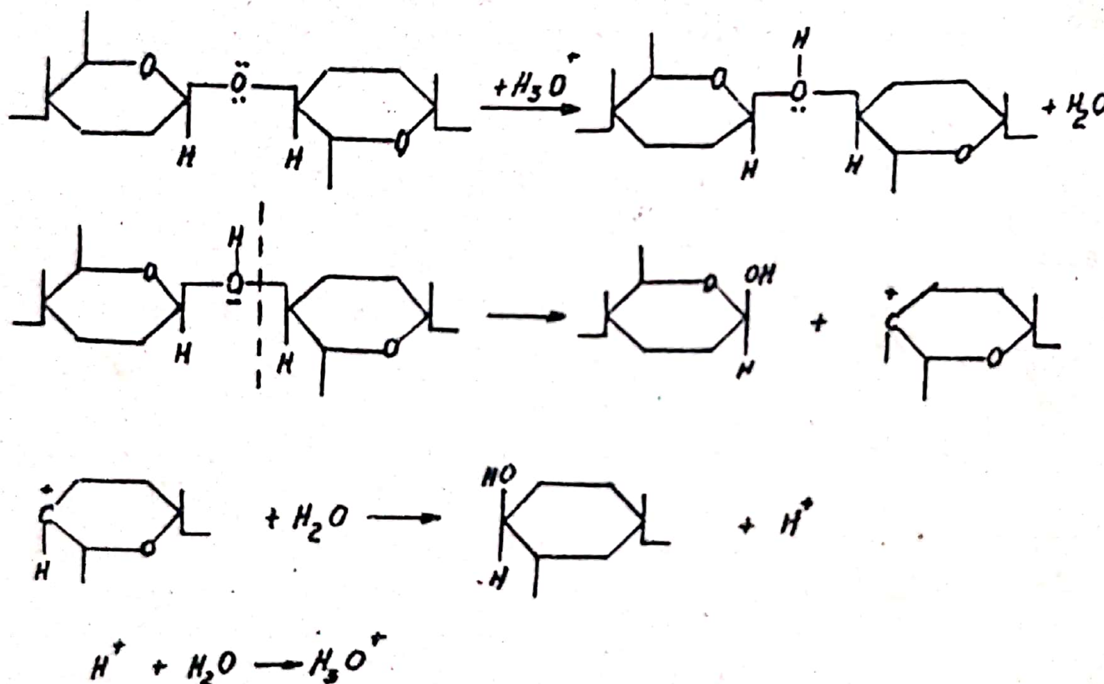
Primul tip se produce de regulă prin ruperea legăturilor glucozidice sub acţiunea hidrolitică a acizilor, a apei la temperaturi ridicate, sub acţiunea agenţilor termici, fotochimici şi biochimici,a acţiunilor mecanice energice. De asemeni, depolimerizarea se mai poate produce şi sub acţiunea oxidanţilor, în anumite condiţii, ca un fenomen paralel cu acel al oxidării grupelor hidroxilice.

Al doilea tip de degradare se produce sub acţiunea oxidanţilor asupra grupelor -CH, a căror modificare chimică duce la scăderea legăturilor glucozidice şi în consecinţă, la creşterea sensibilităţii materialului la tratamente ulterioare, în urma cărora se evidenţiază şi depolimerizarea.

Hidroliza celulozei se produce sub acţiunea soluţiilor apoase ale acizilor, sau sub acţiunea apei la temperaturi ridicate. In hidroliză acidul are rol de catalizator, prezenţa lui contribuind la creşterea vitezei de reacţie.

Mecanismul reacţiei de hidroliză însumează hidroliza legăturii glucozidice cu mecanismul pătrunderii reactivului în fibră.

In apă distilată, hidroliza celulozei nu se desfăşoară decît cu o viteză mică, chiar la temperaturi ridicate. In prezenţa unor cantităţi mici de ioni de hidrogen, viteza reacţiei creşte brusc.
Ionii de hidroxoniu apăruţi formează cu celuloza un complex nestabil, prin adiţia ionului de hidrogen la oxigenul glucozidic, polarizînd asfel legăturile învecinate şi deformînd norul lor electronic în aşa măsură, încît una din legături se rupe cu formarea unei grupări hidroxilice şi a ionului reactiv carboniu.



$$H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+$$

La limita reacţiei de hidroliză se obţine glucoza.

Produsele hidrolizei parţiale provocate de acizi constituie hidrocelulozele, caracterizate chimic prin prezenţa funcţiilor aldehidice de tip semiacetalic ciclic, grup terminal al oricărui lanţ glucozidic.

In realitate, hidrocelulozele nu se deosebesc din punct de vedere chimic de celulozele iniţiale. Grupele aldehidice apărute, provin din faptul că numărul lanţurilor creşte prin rupere, iar ca şi la lanţurile iniţiale, unul din inelele terminale are o grupă aldehidică, ceea ce explică creşterea capacităţii de

reacţie.

In hidroliza parţială se găsesc diferite trepte de depolimerizare.

Hidrocelulozele sînt deci amestecuri de celuloze nemodificate, cu produsele ei de hidroliză în diferite trepte. Există deci certitudinea că nu există o diferenţă fundamentală de natură, între o celuloză degradată şi o celuloză normală, ci o diferenţă a numărului funcţiunilor terminale, adică o diferenţă a lungimii lanţului macromolecular.

Trebuie remarcat că numărul funcţiilor aldehidice prezente într-o hidroceluloză rămîne mereu destul de mic, chiar dacă degradarea devine importantă, adică gradul de polimerizare atinge o valoare destul de scăzută. Ilustrarea acestei remarci este clară, prin următorul exemplu: numărul funcţiunilor aldehidice terminale, a unei viscoze degradate, trece de la 2,5 la 4 milifuncţiuni/100 g, cînd gradul de polimerizare variază de la 250 la 150.

Intre gradul de polimerizare şi numărul de funcţii aldehidice terminale - X - exprimate în milifuncţiuni aldehidice pentru 100 g material, există relaţia:

$$X = \frac{100 \cdot 1000}{162 \cdot GMP}$$

Fibrele celulozice care au suferit o acţiune hidrolitică, odată cu scăderea gradului de polimerizare, pierd din rezistenţă, ca rezultat al ruperii lanţurilor macromoleculare, iar la o treaptă avansată de acţiune a acizilor, fibra devine friabilă. In paralel cu gradul de degradare creşte şi dolubilitatea în soluţii diluate de hidroxizi alcalini, proporţia de substanţe solubile în apă şi capacitatea de reducere (ilustrată prin indicii de Cu şi iod).

Un aspect deosebit de important pentru tratamentele acide, este acel al vitezei cu care se desfăşoară hidroliza. S-a stabilit că hidroliza se desfăşoară la început cu viteză mare, ulterior ea scade. Explicaţia acestui fenomen trebuie căutată în accesibilitatea diferită a zonelor cristaline şi amorfe.

Figura 2.9. exprimă viteza de hidroliză, prin scăderea în timp a rezistenţei la rupere, a unui material celulozic,

Scanned with OKEN Scanner

tratat cu o soluţie de HCl.

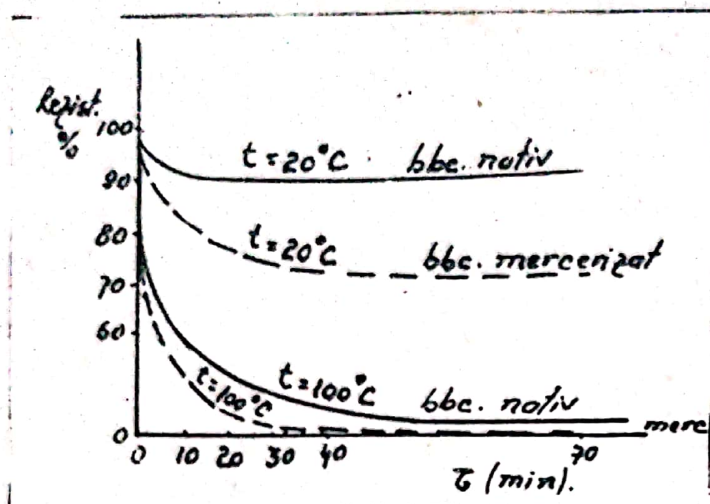


Fig. 2.9. -Exprimarea vitezei de hidroliză, la un material celulozic nativ şi mercerizat.

Hidroliza bumbacului mercerizat se desfăşoară de 2,5 ori mai repede de cît a celui nativ.

Faptul că viteza de hidroliză este mai mare în primul stadiu al procesului arată pericolul tratamentelor acide, greşit sau neatent efectuate, în finisarea bumbacului. Pericolul este cu atît mai mare pentru bumbacul mercerizat.

Viteza hidrolizei este puternic influenţată şi de concentraţia acidului folosit (Fig. 2.10).

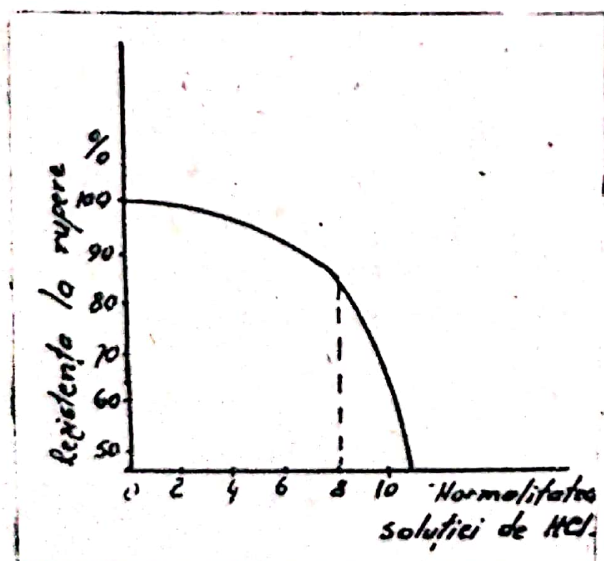


Fig. 2.10 -Exprimarea vitezei de hidroliză, în funcţie de concentraţia acidului.

Cînd concentraţia acidului depăşeşte 8N, viteza de hidroliză creşte considerabil.

Trebuie precizat că în tehnologiile de finisare a materialelor celulozice se folosesc curent tratamente cu acizi diluaţi. In aceste situaţii trebuie găsite corelaţiile optime între

parametrii de bază: concentraţia soluţiei, temperatură, durată şi natura acidului.

Pentru primii trei parametri există o serie de date experimentale, verificate în practica industrială.
Astfel, temperatura şi durata influenţează mai mult scăderea rezistenţei ţesăturii, de cît concentraţia. Exemplu: prin dublarea duratei de tratare, la temperatură şi concentraţii constante, degradarea, evaluată prin indicele de cupru, creşte cu 50%. La durată şi concentraţie constantă, ridicarea temperaturii cu 10°C, determină o creştere a puterii reducătoare cu 130%.

In ceea ce priveşte natura acizilor, acizii minerali sînt cei mai periculoşi, deşi cei mai folosiţi în practică. Acizii organici au o influenţă mai puţin însemnată asupra fibrelor celulozice, cu excepţia acidului oxalic, care poate provoca degradări mai avansate. De regulă, în practica industrială, se folosesc acizii acetic şi formic, care dau degradări neînsemnate în condiţiile tehnologice normale.
In ceea ce priveşte acizii minerali, folosirea lor în concentraţii de pînă la 2-8 g/l, la temperaturi scăzute, nu este periculoasă ca atare. Pericolul apare însă, după o spălare insuficientă, cînd în procesul de uscare acidul se concentrează, odată cu apariţia parametrului cel mai grav - temperatura. In aceste condiţii pot apărea degradări locale, de cele mai multe ori, ireversibile.

<u>Degradarea oxidativă</u>. In practică, prin degradare oxidativă, se înţeleg toate degradările datorate albirii, care sînt localizate neuniform şi care afectează celuloza. Sînt deci degradări cauzate în mod evident de către o cataliză heterogenă.

Prin acţiunea oxidanţilor asupra celulozei rezultă produşi cu compoziţie chimică diferită de acea a celulozei iniţiale numiţi oxiceluloze.
Trebuie precizat că noţiunea de oxiceluloză nu corespunde unui singur compus chimic, ci unei serii de produse de oxidare cu însuşiri chimice destul de diferite.
Practic, oxicelulozele sînt amestecuri de celuloze neatacate, cu diferiţi produşi de oxidare.

De semnalat, că în afara faptului că distrugerea oxidativă poate fi influenţată şi de „punctele slabe" ale macromoleculei, rezultatul oxidării depinde şi de accesibilitatea dife-

rită, la regiunile neorientate şi orientate ale celulozei.

Din punct de vedere chimic, fenomenul trebuie explicat prin prisma concordanţei dintre diferitele posibilităţi de reacţie ale oxidanţilor şi posibilităţile de oxidare pe care le oferă celuloza.

După Staudinger, celuloza poate fi oxidată prin cel puţin 7 reacţii:

a)-oxidarea grupelor -OH primare, la grupe aldehidice

b)-oxidarea grupelor -OH primare, la grupe carboxilice

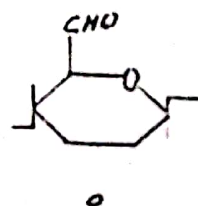
c)-oxidarea grupelor -OH secundare, la grupe cetonice

d)-oxidarea grupelor -OH secundare şi scindarea legăturii C_2-C_3 în grupe aldehidice

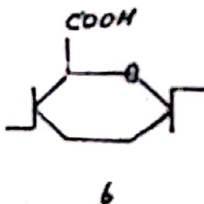
e)-oxidarea grupelor -OH secundare, la grupe carboxilice

f)-oxidarea grupelor aldehidice tautomere, la grupe carboxilice

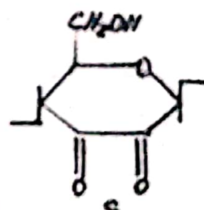
g)-Formarea exterilor de celuloză.



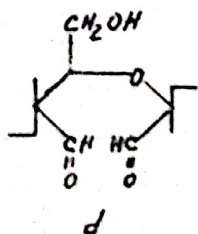
a



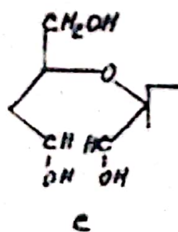
b



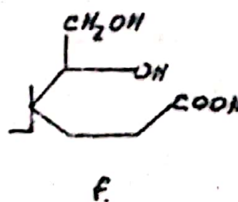
c



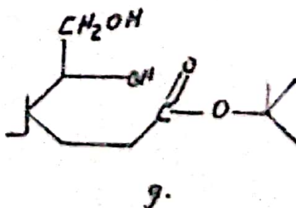
d



e



f



g.

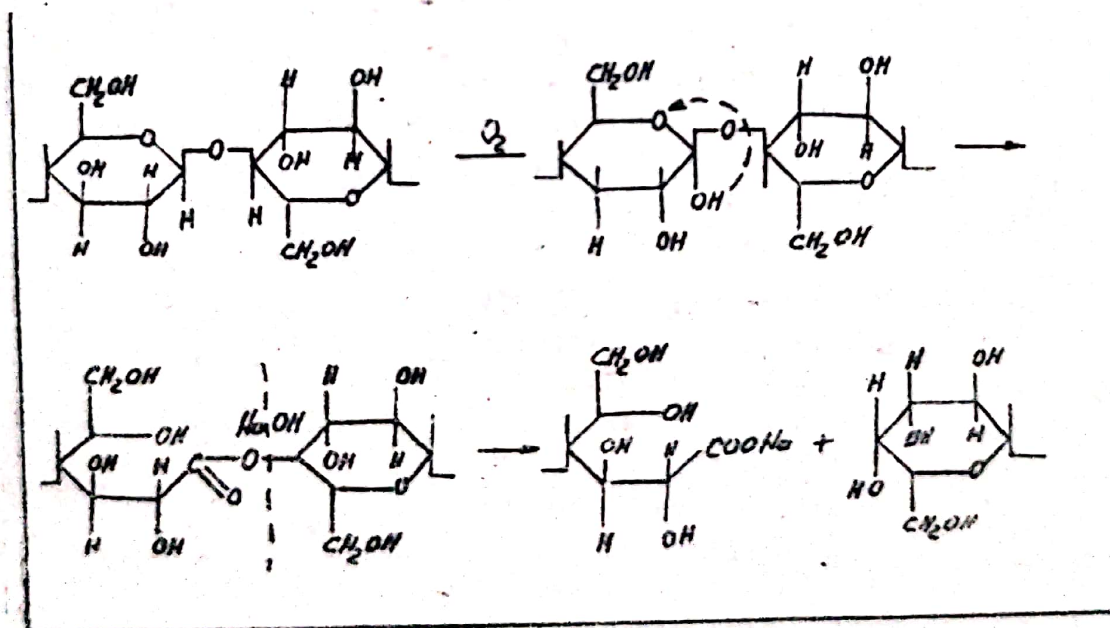
Scanned with OKEN Scanner

Inst. Politehnic Iaşi
BIBLIOTECA
Filiala IV

După tipul (a) acţionează acidul cromic, după tipul (b) bioxidul de azot, acidul periodic după tipul (d), cloritul de sodiu după tipul (f). De menţionat că acţiunea cloritului de sodiu asupra unui material nealterat, nu dă naştere la degradări deoarece reacţia are loc numai la grupa aldehidică terminală a lanţului macromolecular. Totuşi, asupra unui preparat celulozic supus oxidării prealabile cu acid periodic, cloritul oxidează dialdehid-celuloza, în produşi de tipul (e).

In cazul substanţelor folosite curent în albirea materialelor celulozice - hipocloritul de sodiu şi apa oxigenată - s-a dovedit că oxidarea celulozei nu decurge după criterii specifice, întrucît pot interveni toate tipurile de reacţii. In ceea ce priveşte proporţia de grupe oxidate, ea este mult mai mică în cazul apei oxigenate faţă de aceea rezultată din acţiunea hipocloritului.

O acţiune deosebită, care provoacă ruperea lanţului macromolecular al celulozei, o prezintă oxigenul atmosferic, în mediu alcalin. Are loc, în aceste condiţii oxidarea la C_1, cu formarea unei grupe esterice, urmată de migrarea hidrogenului de la C_1 la C_5 şi ruperea ciclului glucopiranozic, pentru ca apoi, hidroxidul de sodiu să scindeze legătura esterică dintre cicluri



Din diversitatea de oxiceluloze care se pot forma sub acţiunea celor mai mulţi oxidanti, se desprind două tipuri importante şi anume:

- oxiceluloze reducătoare
- oxiceluloze acide

Trebuie precizat că aceste două tipuri sînt limită, în practica industrială obţinîndu-se de regulă, amestecuri în diferite proporţii din ambele tipuri.
Nu rare ori, problema se complică şi prin formarea de hidroceluloză.

Apariţia oxicelulozelor nu este imediat aparentă, ca în cazul degradării hidrolitice, unde există legitatea că odată cu creşterea gradului de hidroliză, scade gradul de polimerizare şi rezistenţa materialului.
Totuşi, integritatea materialului oxidat este aparentă; după tratarea materialului cu alcali diluaţi, sau chiar cu apă fierbinte, apare depolimerizarea.
Formarea de grupe aldehidice şi acide determină sensibilizarea legăturilor glucozidice vecine.

Sistematizînd proprietăţile oxicelulozelor, acestea se prezintă astfel:

- Caracteristici comune:
  - conţinut crescut de oxigen, faţă de celuloza nativă,
  - apariţia grupărilor -carbonilice şi carboxilice,
  - scăderea rezistenţei legăturii glucozidice, la acţiunea alcaliilor,
  - creşterea solubilităţii în alcalii
- Caracteristici specifice:
  - Oxiceluloze cu caracter reducător:
    - indici de iod şi de cupru mari,
    - capacitate de combinare cu hidroxilamina, fenilhidrazina
  - Oxiceluloze cu caracter acid:
    - afinitate faţă de coloranţii cationici (indici de metilen, mari),
    - indici de iod şi de cupru mici

Degradarea termică. In paractica textilă degradarea termică este de regulă însoţită de degradarea hidrolitică (acţiunea apei în procesul de uscare), ca şi de oxidare (acţiunea oxigenului din aer).

După Tang, în degradarea termică a celulozei se pot deosebi următoarele patru faze:

- desorbţia apei legate fizic (25°C - 150°C)
- îndepărtarea apei structurale (150°C - 240°C)
- desfacerea termică a legăturilor glucozidice şi altor legături: C-O şi C-C (240°C - 400°C)
- formarea unei substanţe asemănătoare grafitului, (peste 400°C).

Cercetătorii au stabilit că în urma tratamentului termic scade rezistenţa la rupere, alungirea, rezistenţa la îndoiri repetate, gradul de polimerizare, sorbţia de colorant şi higroscopicitatea, creşte gradul de cristalinitate, densitatea, numărul grupărilor acide, etc.

Degradarea termică este influenţată de acţiunea simultană, a mai multor factori:

- Felul tratamentului termic: S-a stabilit că în cazul tratamentului termic de contact, la călcare, reacţia este mai lentă, de cît în cazul tratamentului termic prin convecţie. Se explică acest fenomen, prin faptul că la călcare materialul nu este în contact cu atmosfera şi se manifestă numai acţiunea oxidativă a oxigenului, din mica cantitate de aer înglobată în capilarele ţesăturii.
S-a stabilit însă, scăderea capacităţii de vopsire, după un tratament termic prin contact, în special cu coloranţii cu molecule mari.

- Atmosfera , influenţează şi ea degradarea termică. Umiditatea accentuiază pierderea de greutate, deoarece oxigenul şi umiditatea, la temperaturi înalte, au efecte însumate din punct de vedere al degradării chimice. In paralel cu creşterea umidităţii, creşte rigiditatea fibrelor şi numărul de ruperi ale lanţului macromolecular.
In atmosferă de aburi saturaţi, cu excluderea oxigenului, degradarea termică este mai mică.

- Temperatura are un rol hotărîtor în degradarea termică Agster, studiind efectele tratamentelor termice pe un material

celulozic, a delimitat trei faze in cadrul acestui proces:

- pînă la 140°C, o degradare hidrolitică,
- la 140°C începe oxidarea în aer,
- după 150°C începe şi continuă în paralel, descompunerea termică.

- Durata: S-a stabilit, pentru durate scurte, pînă la 10 minute, că scăderea gradului de polimerizare (deci semnalarea degradării hidrolitice), este maximă, în faza iniţială a tratamentului termic (Fig.2.11)

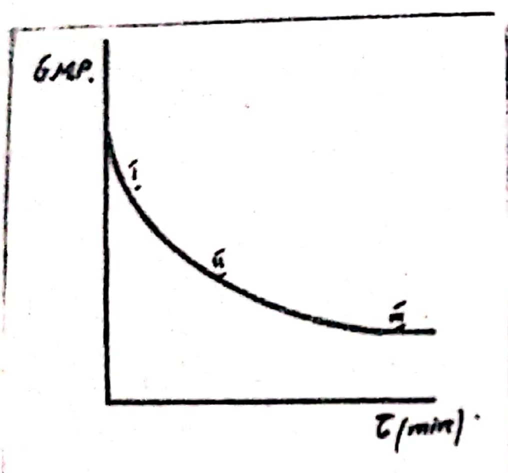


Fig.2.11 - Dependenţa gradului de polimerizare, de durata tratamentului termic.

Panta abruptă din prima fază a curbei indică că viteza degradării hidrolitice este mare, pînă cînd conţinutul de umiditate scade sub o limită minimă. In acest proces de degradare parţială, apa are un rol activ, cu dublu caracter: pe de o parte, prin favorizarea hidrolizei măreşte efectul de degradare, iar pe de altă parte, încetineşte încălzirea ţesăturii, micşorînd durata fazei iniţiale.

- Natura materialului, influenţează deasemeni, degradarea termică.

In aceleaşi condiţii de tratare termică, celulozele cu grade de polimerizare mai mari suferă degradări mai pronunţate, la aceleaşi durate.

In cazul ţesăturilor tratate prin fierbere şi albire şi degradate hidrolitic sau oxidativ, cele din urmă sînt mult mai sensibile la degradarea termică. Pentru acelaşi grad de polimerizare iniţial, scăderea procentuală a rezistenţei la rupere este mai mare la materialul degradat oxidativ.

Pentru practica finisării materialelor textile, este de reţinut importanţa pe care o prezintă parametrii, în procesul degradării combinate (termice şi hidrolitice), în cadrul uscării Din datele obţinute în condiţii extreme, pot fi stabilite concluzii asupra condiţiilor tehnologice de uscare:

- materialul să nu fie supus la o temperatură prea ridicată, la inceputul procesului de uscare,
- o depăşire a temperaturii peste 100°C provoacă pierderea capacităţii de absorbţie a apei şi de umflare.

Degradarea fotochimică. Procesul destrucţiei fotochimice a celulozei prezintă o deosebită importanţă, deoarece materialele textile se găsesc practic întotdeauna în contact cu lumina solară, sub acţiunea căreia suferă degradări, îmbătrînesc.

S-a observat că celuloza reţine din spectrul luminii solare (290-700 nm) numai radiaţiile cu lungimi de undă mai mici de cît 400 nm.(radiaţii ultraviolete).
Astfel, o ţesătură de bumbac expusă la acţiunea razelor ultraviolete prezintă după 6-7 zile, scăderi sensibile în greutate, ceea ce dovedeşte că aceste radiaţii ale spectrului sînt cele mai energice, în distrugerea celulozei.

Celuloza se degradează în regiunea spectrală cu lungimi de undă de 200 - 400 nm.pentru că aceste radiaţii au energia corespunzătoare ruperii unor legături chimice.

Astfel: λ = 200 m ....142 Kcal/mol
λ = 300 m ....95 Kcal/mol
λ = 350 m ....82 Kcal/mol
λ = 400 m ....71 Kcal/mol

Pentru scindarea legării C-C este necesară o energie de 80 Kcal iar pentru scindarea legăturii C-O-C, 88 Kcal/mol. Rezultă că scindarea catenelor poate avea loc, în măsură egală, la poziţiile C_1-C_2 şi C_1-O.

Prin iradiere în vacuum se separă din celuloză un gaz alcătuit din H_2, CO şi CO_2; se observă în acelaşi timp scăderi ale gradului de polimerizare şi creşteri ale conţinutului de grupări funcţionale nehidroxilice.

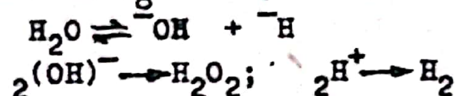
Cele menţionate confirmă ipoteza unor scindări fotolitice care se desfăşoară în paralel cu fenomene fotooxidative; Lanţurile macromoleculare sînt scindate fotolitic, iar grupele carbonilice sînt iniţiatoarele reacţiilor fotochimice.

Scanned with OKEN Scanner

O parte din cuantele de lumină absorbite duc la oxidarea grupelor alcoolice.

Procesul fotochimic al destrucţiei decurge după tipul reacţiilor în lanţ, prin intermediul radicalilor liberi.
Se presupune că procesul oxidativ are loc cu prioritate la C_6 şi la C_1, de cît în poziţiile 2 şi 3 ale verigii elementare.

Numeroşi cercetători au identificat - atît pe suprafaţa ţesăturilor expuse la lumină, cît şi în capilarele acestora - apa oxigenată, care s-ar forma după schema:



$$H_2O \rightleftharpoons {}^{-}OH + {}^{-}H$$
$$2(OH)^{-} \rightarrow H_2O_2; \quad 2H^{+} \rightarrow H_2$$

Ionii Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+} favorizează destrucţia fotochimică, în ordinea menţionată.

<u>Degradrea biochimică</u>. In diferite împrejurări fibrele celulozice pot fi degradate de acţiunea ciupercilor şi bacteriilor. Prezenţa pe fibră a unor terenuri de cultură (de pildă amidonul din apretare), depozitarea în magazii umede şi neaerisite sînt factorii care pot favoriza degradarea biochimică a bumbacului.

S-a stabilit că ţesăturile sînt degradate de către microorganisme la un conţinut de peste 9% umiditate.

La umidităţi în ţesătură între 10-20 se desvoltă ciupercile, iar la peste 20%, bacteriile.

Deasemenea, intervine în mod hotărîtor şi umiditatea relativă a aerului, care între 75-95% este favorabilă desvoltării microorganismelor.

Acţiunea microorganismelor produce în primul stadiu o hidroliză provocată de enzimele celulază şi celobiază.
In stadiul următor, glucoza fermentează mai departe (sub acţiunea zimazei), cu producere de acid acetic, butilic, lactic.
Sub acţiunea unor bacterii anaerobe, fermentarea poate merge pînă la metan şi bioxid de carbon (fermentare metanică) sau la hidrogen, bioxid de carbon, acizi graşi inferiori (fermentare de hidrogen).

In practica finisării textilelor, degradarea biochimică în afara faptului că determină scăderi locale de rezistenţă, este generatoare de inegalităţi şi pete la vopsire.

2.1.4. - Insoţitorii naturali ai celulozei bumbacului

Fibrele naturale vegetale sînt constituite nu numai din celuloză pură, ele conţin, mai mult sau mai puţin, substanţe însoţitoare diferite, cărora li se atribuie în operaţiile de prelucrare mecanică sau chimică, un anumit loc.

Fibrele de bumbac reprezintă forma celei mai pure celuloze native, fiind constituite din:

- o componentă principală, celuloza, în proporţie de 85-90% din totalul greutăţii fibrei, şi
- o fracţiune neceluloziсă, formată din aşa numitele „incruste" sau „însoţitori ai celulozei", sau „impurităţi naturale" ale fibrei.

Cunoaşterea acestor componente necelulozice ale fibrei este deosebit de importantă, deoarece tocmai îndepărtarea acestora constituie obiectivul operaţiilor de curăţire şi albire a produselor din bumbac şi in. Aceste substanţe variază cantitativ, după calitatea (sortul) plantei, condiţiile climaterice, gradul de maturizare al fibrei, etc.

Limitele între care se găsesc, de regulă, aceste componente în fibra de bumbac sînt:

- celuloză	85-90%
- ceruri	0,5-1%
- pectine	0,5-1%
- proteine	1-2%
- săruri minerale	0,5-1%
- pigmenţi	2-4%
- hemiceluloze	1-3%

2.1.4.1. - Substanţele ceroase

Cerurile constituie un grup important de constituienţi necelulozici ai fibrelor de bumbac, ele fiind socotite mult timp, principala şi unica cauză a hidrofobiei bumbacului nativ.

Iniţial s-a considerat că fibra de bumbac ar avea o cuticulă constituită dintr-o peliculă ceroasă, sub forma unui înveliş, iar ceara s-ar găsi într-un strat subţire, de grosime constantă (0,015-0,025), la suprafaţa fibrei. Această interpretare ar explica rolul cerii în filarea bumbacului, în sensul reducerii coieficientului de frecare de la 0,7 (la fibra complet decerată), la 0,25.

Pentru a putea explica modul de acţiune al agenţilor chimici asupra cerurilor bumbacului, se impune cunoaşterea componenţilor individuali ai substanţelor ceroase.
Astăzi se cunoaşte pînă în detalii compoziţia chimică a cerurilor. Ele sînt esteri ai acizilor monobazici superiori cu alcooli primari superiori (din seria alifatică), în amestec cu acizi graşi liberi, alcooli liberi şi hidrocarburi parafinice.
Au fost identificaţi alcoolii cu un număr de 24-30 atomi de carbon şi acizii corespunzători, pre cum şi acizii palmitic, stearic şi oleic, în proporţie de cca. 15-20% din totalul acizilor componenţi. S-au mai identificat hidrocarburi alifatice superioare, de tipul $C_{30}H_{62}$ (triocontanul), şi $C_{31}H_{64}$ (hentriacontanul)
Nu s-a identificat glicerina.

Tonn şi Schoch au obţinut următoarele date referitoare la compoziţia chimică a cerurilor:

- acizi graşi nesaturaţi 7%
- acizi graşi saturaţi......24%
- nesaponificabile..........69%
  din care: alcooli..........52%
  sterine 10%
  hidrocarburi......7%

Prezenţa cerurilor în fibre este favorabilă proceselor de filare şi ţesere, dar în operaţiile din finisare, ele împiedică, datorită proprietăţilor lor hidrofobe, pătrunderea reactivilor în interiorul fibrei.

Unii cercetători admit că numai substanţele ceroase contribuie la hidrofobia bumbacului crud, adică la absorbţie şi udare limitată.
L. Kollmann a stabilit însă, că creşterea capacităţii de sorbţie a apei, nu este proporţională cu degresarea fibrei. Din cercetări imediat precedente, sînt cunoscute posibilităţi după care este posibil de a obţine un material suficient de hidrofil, printr-o albire cu clorit de sodiu, fără a minimaliza simţitor conţinutul de ceruri.

Plecînd de la presupunerea că conţinutul de ceruri creşte cu desvoltarea fibrei , Heyn a încercat să stabilească o relaţie cantitativă între cantitatea de ceruri şi maturitatea fibrei. In acest mod, el a stabilit aşa zisul „coieficient mediu de maturitate", ca raportul între conţinutul de ceruri al unei probe ma-

ture și proba examinată.

Bumbacul imatur, ca și cel prea matur, are un conținut de ceruri mai mare de cît un bumbac de maturitate normală (pînă la 1,4% după Frieser), acest fapt avînd o însemnătate mare în egalizarea și pătrunderea agenților chimici în fibră, în procesele de finisare.

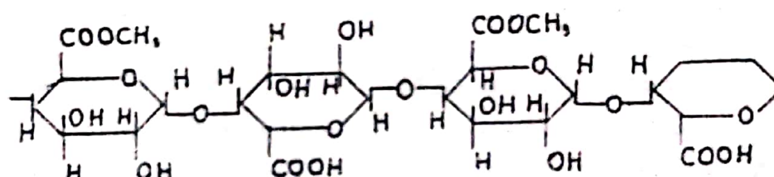
Cerurile influențează și proprietățile fizico-mecanice și chimice ale fibrelor.

2.1.4.2. - Substanțele pectice

In studiul substanțelor pectice, un rol important îl au lucrările lui Ehrlich.

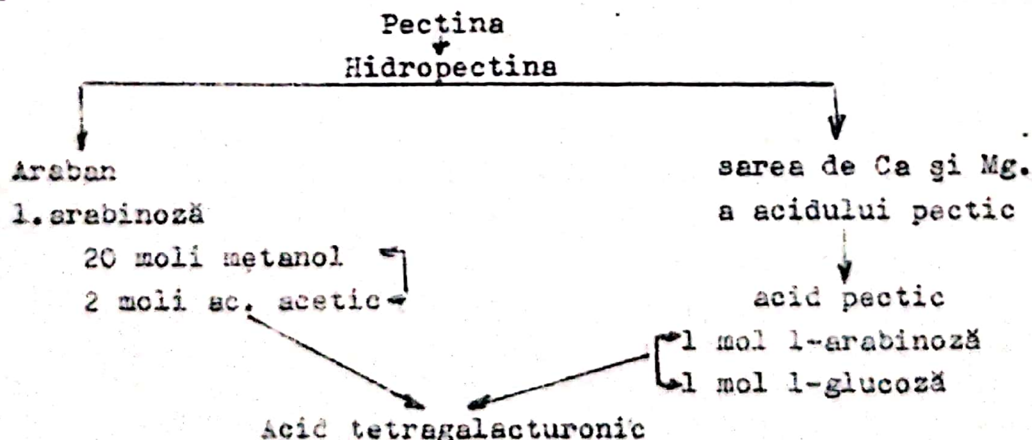
Pectina este constituită din catene de resturi ale acidului glucuronic, legate între ele prin legături 1- glucozidice; grupele carboxilice sînt esterificate pînă la 85% cu alcool metilic. Unitatea constitutivă, acidul d.galacturonic, este un acid cu funcționalitate aldehidică.

In acest mod, pectinei i se poate atribui formula:



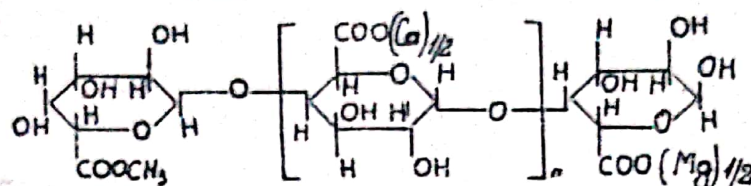
Prezența sărurilor de Ca și Mg este însoțită de apariția unei structuri reticulare, care îngreunează solubilitatea pectinei.

Schema degradării pectinei, din care poate rezulta compoziția intimă a acesteia, este următoarea: (după Ehrlich)



Scanned with OKEN Scanner

Conform concluziilor lui Walker şi Whistler, pectina este prezentă sub forma de săruri de Ca şi Mg, insolubile, parţial esterificate cu grupe metilice şi cu grupe OH ale celulozei.



Această structură influenţează hidrofobia fibrei native, deşi substanţele pectice sînt hidrofile.

Prin distrugerea acestor legături, sub acţiunea alaclii-lor sau a acizilor, se produce distrugerea structurii reticulare, ceea ce uşurează accesul apei spre fibră. In sprijinul acestei interpretări vine şi faptul că, pentru stratul primar al fibrei, roentgenograma celulozei apare numai după îndepărtarea pectinei.

Cercetările au arătat că conţinutul de substanţe pectice variază funcţie de gradul de maturitate al fibrelor.
După Hess, proporţia de pectine scade în fibră, în timpul creşterii, astfel încît, fibrele cele mai coapte au conţinutul de pectine cel mai mic.

Substanţele pectice au o influenţă modestă asupra proprietăţilor fizico- mecanice ale fibrei de bumbac. Chiar în procesele de finisare, pectinele provoacă o uşoară tulbureală a soluţiilor de tratare, întru cît ele se dizolvă rapid în baia de curăţire sau de albire.

După Bonnet, substanţele pectice sînt răspunzătoare de rapida epuizare a băilor de albire, datorită acţiunii lor reducătoare.

2.1.4.3. - Substanţele proteice

Fibra de bumbac conţine complecşi cu azot sub formă de substanţe proteice (albuminoide), resturi ale protoplasmei.

Conform lucrărilor lui Bowmann, conţinutul de azot din fibrele de bumbac se compune nu numai din substanţe proteice, ci şi din azotaţii trecuţi din pămînt în celulele plantei. Totuşi, în cercetările altor autori, presupunerea lui Bowmann nu a putut fi verificată.

Determinările cantitative de azot în fibrele de bumbac,

au constituit obiectul multor cercetări,
Rexroth indică pentru bumbacul Upland, următoarele valori:

Tab. 2.2. - Conținut de substanțe azotoase

Perioadă de desvoltare	% azot	% proteine
25 zile după înflorire	0,93	5,8
40 zile după înflorire	0,89	2,4
60 zile după înflorire	0,18	1,1

S-a observat că prin degresare conținutul de azot scade, fibra devine mai albicioasă,iar soluția de degresare capătă colorația brun închis, datorită carbohidraților și proteinelor extrase. 20% din proteinele bumbacului sînt eliminate chiar fără un tratament alcalin, prin fierbere în apă.

Hornuff și Richter au examinat componenții azotați ai bumbacului, solubili în alcool etilic. Aceștia repraezintă 25% din totalul proteinelor bumbacului și sînt constituți din aminoacizii: leucina, valina, prolina, alanina, acid glutamic. Aceleași substanțe s-au identificat și în extractul apos, la fierbere.

Acțiunea emulsionantă a părții saponificabile din proteine, față de partea nesaponificabilă, (ipoteză emisă de Cilichin nu mai apare în cercetările recente; se poate admite că toate proteinele exercită, fără îndoială, o acțiune emulsionantă și de coloid protector.

2.1.4.4. - Incrustele minerale ale fibrei

Fibrele de bumbac conțin anumiți ioni metalici, ca însoțitori ai celulozei, ioni care pot fi analizați din cenușă. Datele din literatură referitore la compoziția cenușii bumbacului crud, oferite de diverși autori, variază în limite destul de largi, după sortul și gradul de maturitate al fibrei.

Conținutul principal al cenușii îl constituie sărurile de calciu și de magneziu, urmate de cele de sodiu și potasiu și în sfîrșit, în cantități mici, sau de multe ori numai ca urme, sărurile de fier, cupru, mangan, cobalt, etc.
Anionii se găsesc în principal în carbonați, fosfați, silicați.

Ionilor de calciu și de magneziu - componentele a ceea ce se numește „duritatea bumbacului" - li s-a acordat puțină

atenţie pînă astăzi.
Studii relativ recente au arătat importanţa deosebită a lor, în fixarea pe fibră a celorlalte impurităţi. Este probabilă existenţa lor într-un complex ceară - pectină - celuloză.

Pentru îndepărtarea acestui complex, este importantă distrugerea lui, prin extragerea ionilor de calciu şi magneziu.

In majoritatea cazurilor, conţinutul total al oxizilor de calciu şi magneziu este între 1 - 1,5%, din care: CaO între 0,07 şi 0,25%, iar M gO între 0,07 şi 0,2%.

In afara cîtorva excepţii, cantitatea de oxid de magneziu este egală sau ceva mai mare de cît oxidul de calciu. Se poate calcula, din suma acestor date (asemănător ca la duritatea apei), „duritatea bumbacului", care se găseşte între 0,15 şi 0,53%, în CaO. Acceptîn că s-ar putea extrage duritatea bumbacului în apă fără duritate, la un raport de flotă de 1:10, dedurizarea rezultată ar fi de 15-53°dH.

In cazul tratării fibrelor de bumbac într-un mediu apos, o parte din componentele găsite iniţial în cenuşa lui, se dizolvă Menţionăm cifrele găsite de Frieser pentru componentele cenuşii bumbacului, înainte şi după o extracţie apoasă.

Tab. 2.3. - Componentele minerale ale bumbacului

Probe	Na_2O	K_2O	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	P_2O_5	Al	SiO_2
Bbc.neextras	17,4	10,9	3,90	7,6	2,71	2,44	8,4	1,2	1,6
După extracţie	-	8,9	3,98	7,1	urme	2,3	1,7	1,2	1,79

Un indice important în caracterizarea cenuşii bumbacului este alcalinitatea ei.Cercetările efectuate au oferit posibilitatea caracterizării sorturilor de bumbac după conţinutul de cenuşă şi după alcalinitate.

S-a evidenţiat, în cenuşa bumbacului şi un anumit conţinut de fosfor. Frieser îl prezintă ca un fosfat alcalin, alături de care s-ar afla şi în legătură organică. Pe această linie s-a emis ipoteza existenţei fosforului ca element de sudură între celuloză şi însoţitorii săi.

Referitor la conţinutul de fosfor din bumbac, s-au indicat următoarele relaţii:

- conţinutul de fosfor creşte cu lungimea fibrei,
- bumbacul copt are un conţinut de fosfor mai mare de cît bumbacul necopt.

2.1.4.5. - Coloranţii naturali (pigmenţii)

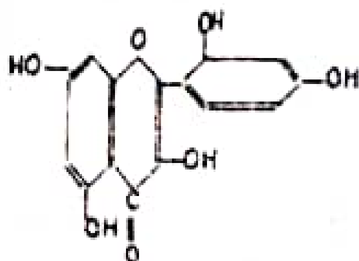
Culoarea naturală a fibrei de bumbac poate varia de la cenuşiu deschis - sub care se prezintă de regulă marea majoritate a sorturilor de bumbac - pînă la cafeniu roşcat sau verde. Pigmenţii bumbacului nu se îndepărtează prin operaţii alcaline sau acide, distrugerea lor constituind obiectivul operaţiilor de albire.

Pentru caracterizarea structurală a pigmenţilor bumbacului, s-a izolat din extrasul de bumbac acidul clorogenic, care prin oxidare formează o substanţă stabilă, de culoare asemănătoare celei a bumbacului.

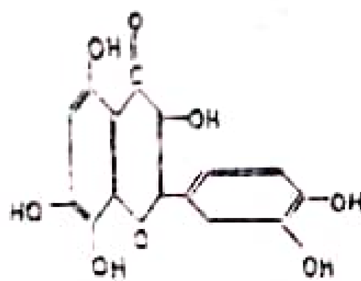
Acidul clorogenic este o depsidă a acidului cafeic cu acidul chinic:



In pigmenţii bumbacului cafeniu au fost identificaţi morina şi gosipetina,



Morina



Gosipetina

2.1.4.6. - Consideraţii privind legarea celulozei de însoţitorii ei

Pentru o mai bună înţelegere a proceselor care determină comportarea însoţitorilor celulozei în diferite tratamente din

finisarea articolelor de bumbac, se iau în considerare teoriile elaborate pînă în prezent, referitor la modul de repartizare în structura morfologică a fibrei şi de legare a acestor substanţe de suportul celulozic.

Iniţial, datorită fenomenului de umflare, s-a crezut că există la suprafaţa fibrei o peliculă pecto-ceroasă, sub forma unui înveliş, numită cuticulă.

Kling şi Mahl însă, au infirmat în lucrările lor existenţa separată a cuticulei. Cercetările ulterioare, efectuate la microscopul electronic, au indicat faptul că stratul ceros este legat organic de peretele primar al fibrei, reprezentînd un constituient al acestuia.

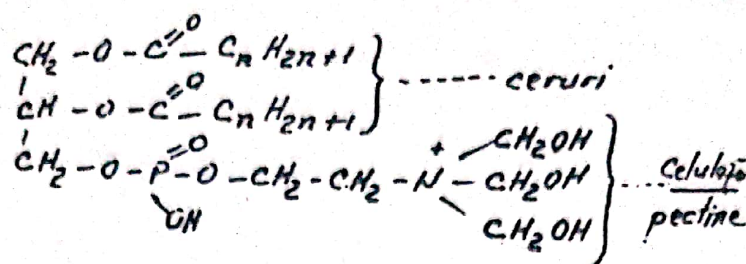
Asupra acestui punct au insistat mulţi cercetători, iar mai recent, Polcin şi Karhanek, Jayme şi Bleser au afirmat că deşi cuticula există, ea este în legătură organică cu peretele primar al fibrei, are o structură amorfă, datorită faptului că toate observaţiile electronomicroscopice nu indică o structură individuală a acestui strat.

O indicaţie diferită este dată de F.Azzola, care consideră cuticula de structură granulară caracteristică, cu diametrul individual al granulelor între 10-50 mμ. După îndepărtarea cuticulei, el a regăsit în peretele primar aceiaşi structură granulară a componenţilor necelulozici. In acest mod, lucrările lui Azzola completează concluziile devenite clasice ale lui Kling şi Mahl, care admit că între cuticula pecto-ceroasă şi peretele primar al fibrei este o strînsă legătură organică.

Concepţiile, potrivit cărora , ceara s-ar găsi în peretele primar, alături de pectine şi celuloză, au fost demonstrate prin două moduri diferite:

- K.Hess şi şcoala sa consideră drept mijloc de legătură între ceara hidrofobă şi celuloza hidrofilă, pectinele fosfatide.
- Pe de altă parte, O.Hartel stabileşte că această legătură este efectuată de aşa zisa „cutină".

Fosfatidele sînt construite polar şi sînt legate cu grupa hidrofobă de stratul de ceară şi cu cea hidrofilă de celuloză, respectiv de pectine. Hess a reuşit să izoleze lipoide cu caracter înalt de fosfor, din extractele apoase ale fibrelor de bumbac. Totuşi, nu există o caracterizare precisă a structurii chimice a fosfatidelor, ci doar reprezentări schematice cu sublinierea funcţionalităţii acestora:



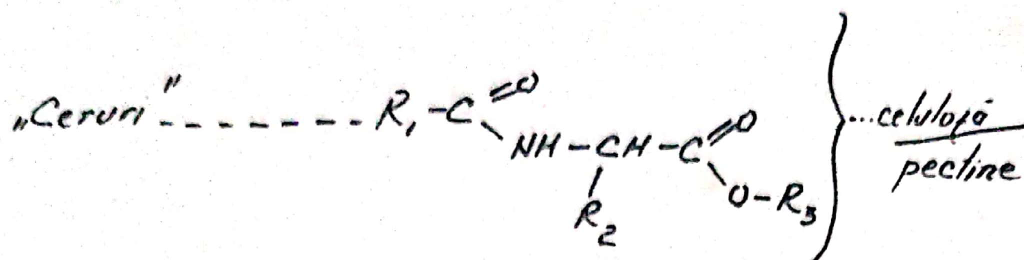
R.Rewald a găsit fosfatide liniare în fibrele vegetale, prin extracţii cu acestonă, alcool etilic şi amestec de alcool etilic-benzen.

Pentru cea de a doua ipoteză, lipseşte pînă acum o definiţie şi o descriere exactă a compoziţiei „cutinei".
W.Tripp a găsit conţinutul de cutină în peretele primar al fibrei de bumbac - 3,5% - dar nu a dat o descriere a izolării şi determinării cantitative a acesteia.

Recent, Stepanov a încercat să demonstreze că celuloza este legată chimic de însoţitorii ei. Dar această susţinere este bazată doar pe o demonstraţie indirectă şi nu descrie natura, respectiv construcţia chimică a substanţelor însoţitoare.

Un pas important în elucidarea acestor probleme a fost rezultatul cercetărilor lui Hornuff şi Richter şi anume, descoperirea cromatografică a prezenţei acizilor aminici şi a glucozei, în cerurile bumbacului. Ei au admis, în urma rezultatelor obţinute, că legăturile dintre acizii ceroşi preiau funcţia de legătură dintre ceară - celuloză şi pectine.
In sprijinul acestor afirmaţii este obţinerea pe cale industrială a unor produse care prezintă legături chimice între substanţele conţinute de cerurile bumbacului şi aminoacizi. Astfel, produsele „Lamepon", „Medialan A", sînt constituite din produse de tip albumine şi cloruri ale acidului oleic şi sarcozină, în combinaţie cu acid stearic.Datorită marii lor afinităţi pentru celuloză, aceste produse sînt folosite pentru avivarea materialelor textile.

In urma acestor demonstraţii, Hornuff şi Richter admit existenţa unui complex chimic între celuloză şi însoţitorii săi, cu următoarea formulă:



unde: R_1 ....$C_{21}H_{43}$, eventual acid stearic
R_2.....rest de acid glutamic, acid asparagic, leucină, valină, alanină.
R_3...... hidrogen, acid aminic sau glucoză.

Modul cum sînt dispuse macromoleculele care alcătuiesc fibra, în substanța acesteia, construcția și modul cum se leagă între ele elementele structurale sînt determinante pentru toate proprietățile fibrelor, dar în special pentru proprietățile lor tehnologice.

Considerînd existența unui complex între impuritățile naturale și celuloza bumbacului, se poate stabili că efectul de curățire al materialelor este în funcție de desfacerea acestui complex.

Se pare că ionii de calciu și magneziu sînt legați sub formă de calciu și magneziu sînt legați sub formă de săruri la grupele -COOH ale pectinei și la unele grupe acide din celuloză.

2.2. - Descleierea materialelor tip bumbac

2.2.1. - Incleierea şi agenţi de încleiere

Operaţia de încleiere are ca obiectiv conferirea unor proprietăţi mai bune de netezime, compactitate, flexibilitate şi de rezistenţă a firelor de urzeală, în vederea măririi capacităţii de prelucrare la războiul de ţesut. Corecta încleiere constituie o condiţie deosebit de importantă pentru corecta individualizare a firelor de urzeală, pentru un randament bun de ţesere şi a unei calităţi corespunzătoare a acesteia.

Agenţii de încleiere sînt substanţe peliculogene macromoleculare, cu proprietăţi de lipire a firelor şi, în funcţie de provenienţa lor, se pot clasifica în două mari grupe:

A - Substanţe macromoleculare naturale şi derivatele acestora:

- amidonul şi derivaţii săi (produse pe bază de amidon nativ, descompus sau modificat)
- derivate celulozice, carboximetil celuloza, metilceluloza, oxietilceluloza, etc.
- produse albuminoide (clei, gelatina)
- pectine, alginaţi, gume.

B. - Produse macromoleculare sintetice

- alcooli polivinilici
- poliacilaţi
- alţi produşi sintetici (copolimeri de stirol-acid maleic).

Toate produsele enumerate se folosesc pentru încleierea firelor celulozice şi a celor din amestec de fibre celulozice şi fibre sintetice. Ele se deosebesc între ele în ceea ce priveşte modul de aplicare şi importanţa lor.

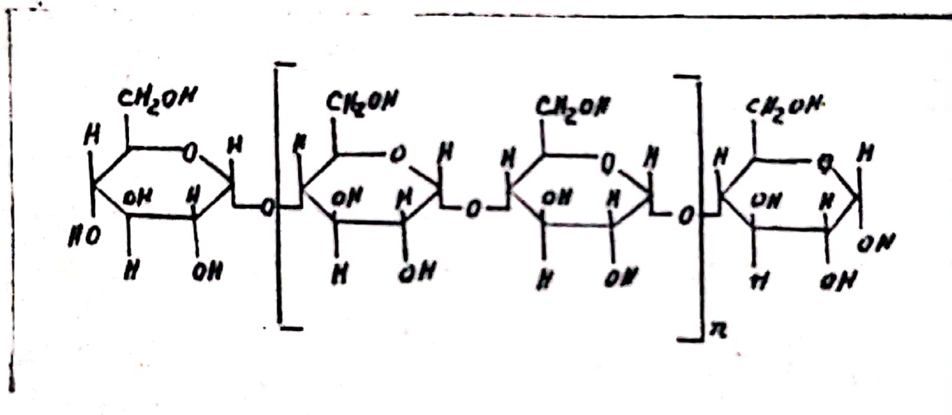
2.2.1.1. - Amidonul

Amidonul nativ din plante, se menţine în prezent cel mai important produs de încleiere pentru fibrele celulozice, îndeosebi pentru fibrele de bumbac. Amidonurile native se deosebesc între ele, atît din punctul de vedere al efectului de încleiere, cît şi al condiţiilor de descleiere.
Specialiştii sînt de acord că amidonul de cartofi se situiază pe primul loc în ceea ce priveşte calitatea.

Pentru înţelegerea proceselor de încleiere, cum şi a celor de descleiere, sînt necesare cîteva noţiuni în legătură cu

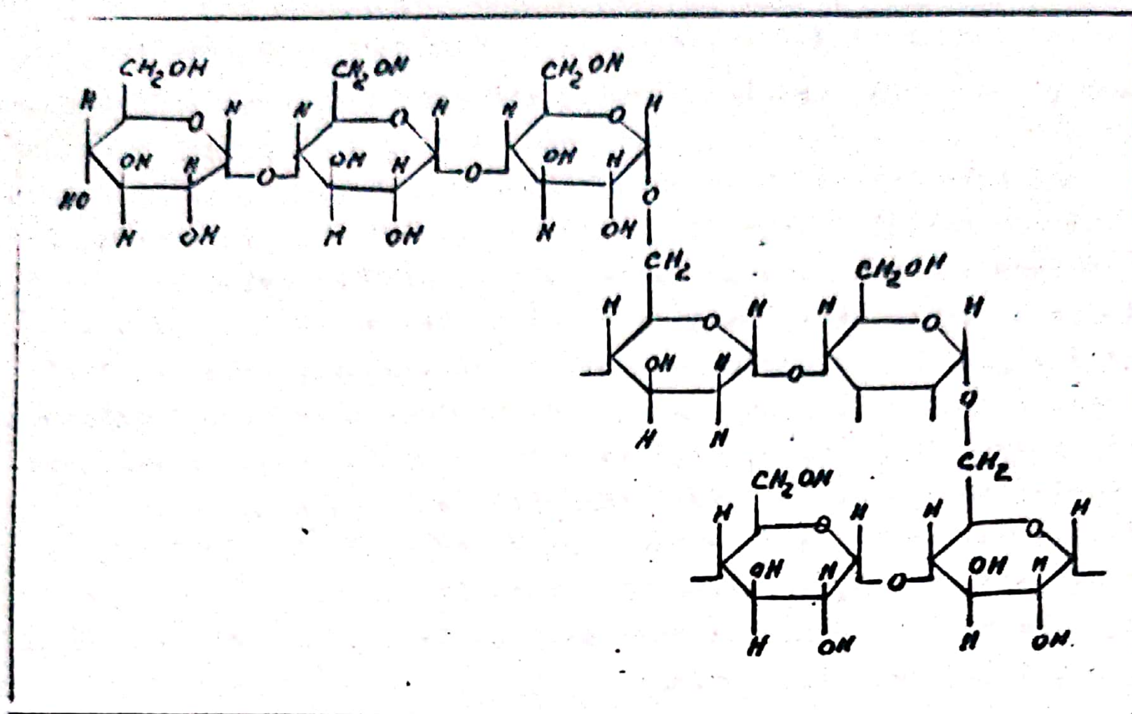
structura şi proprietăţile amidonului. Amidonul este primul produs observabil al activităţii de asimilare a vegetalelor, acumulat în tuberculii şi seminţele plantelor. Forma şi dimensiunile medii ale granulelor de amidon sînt caracteristice pentru determinarea plantei de origine..

Spre deosebire de celuloză care are un singur tip de lanţuri macromoleculare, amidonul conţine două componente cu structuri deosebite. Inelul elementar al ambelor componente este -glucoza. Unitatea corespunzătoare celobiozei din celuloză este maltoza, care se regăseşte în produsele de hidroliză. Tinînd seama de aceste particularităţi, Haworth a stabilit pentru macromoleculele amidonului, următoarea structură:



Legăturile 1-4 între resturile de glucoză sînt glucozidice.

De fapt, această structură liniară liniară corespunde numai uneia din cele două componente - amiloza - care este un polimer omolog de lanţuri de glucoză. Cel de al doilea component, amilopectina, are o structură ramificată, care ar putea fi formulată astfel:



Deci, după cum se vede mai sus, lipsește o catenă principală. Macromolecula amilopectinei după această reprezentare este formulată din lanțuri scurte, fiecare lanț avînd 24-30 resturi de glucoză, iar totalul lanțurilor ramificate dintr-o macromoleculă este de 40.

In compoziția amilopectinei intră și mici cantități de acid fosforic care esterifică grupele OH de la C_6 din lanțul macromolecular. Proporția mică de acid fosforic (0,2% P_2O_5), nu justifică interpretarea mai veche, după care particularitățile amilopectinei s-ar datora prezenței lui. Structura ramificată a amilopectinei explică faptul că amidonul nu formează fibre ca celuloza, ci se prezintă sub formă de granule (de mărime și formă variabilă, după specie). De asemeni, și proporția celor două componente variază după specie:

amidonul de porumb conține 21-23% amidon
amidonul de cartofi........22-25,5% amidon
amidonul de grîu...........24-26% amidon
amidonul de orez ....17% amidon,

deci aproximativ 25% amiloză și 75% amilopectină.

Amiloza se găsește în interiorul granulelor de amidon și este este solubilă; amilopectina se găsește în învelișul grăunțelor și este greu solubilă (în apă rece, total insolubilă).

Scanned with OKEN Scanner

Datorită acestei structuri, amidonul este insolubil în apă şi solvenţi organici. Prin încălzirea unei suspensii apoase de amidon se produc în primul rînd se produc în primul rînd modificări datorită umflării granulelor. Pătrunderea apei în interiorul grăunţelui determină ruperea unei părţi din legăturile de hidrogen care asigură asocierea moleculelor individuale. Hidratarea acestora este însoţită de creşterea volumului. Dacă se încălzeşte mai departe la anumite temperaturi, între 65-82°C, dependent de natura amidonului, se produce plesnirea învelişurilor granulelor. Polizaharidele amidonului formează un gel care reprezintă cleiul sau pasta folosită la încleiere.
Prin încălzire la temperatură mai mare de 100°C (fierbere sub presiune), microgelul trece în stare de soluţie.
Această trecere poate fi realizată şi la temperatura de 100°C, sub acţiuni mecanice intense.

In general, umflarea, formarea gelului, trecerea acestuia în stare de soluţie sînt dependente de temperatură, vitezele de încălzire, acţiuni mecanice, adaosuri de alte substanţe.

Pastele curent folosite în încleierea bumbacului nu sînt omogene, ele conţinînd granule în diferite faze de umflare sau de dizolvare. Formarea pastei se datoreşte numai amilopectinei, a cărei structură ramificată explică capacitatea de lipire a amidonului. Pastificarea se explică prin interpătrunderea catenelor laterale a diferitelor macromolecule; se produce astfel o „împîslire"a macromoleculelor.

Pentru practica textilă, este de mare importanţă tocmai această capacitate de lipire, pe care se bazează folosirea amidonului la încleiere. Insuşirile de aglutinare datorită viscozităţii gelurilor de amidon, sînt folosite în imprimarea textilelor.

In afara capacităţii de a forma pelicule, care este favorabilă procesului de încleiere, lanţurile macromoleculare de amiloză posedă şi capacitatea de granulare.
Lanţurile lungi se pot apropia unele faţă de altele, formînd granule, care dacă sînt destul de mari, precipită. Capacitatea de granulare poate fi micşorată prin adăugarea în pastă a:

- substanţe cu viscozitate mare
- substanţe capabile de a forma complecşi
- modificări chimice şi prin scăderea temperaturii.

Granularea micşorează zona de atac a amilazei şi totodată micşorează şi afinitatea acesteia.

O proprietate importantă a amidonului plasifiat este că acesta se solvă uşor în baia alcalină de fierbere.

Fig. 2, demonstrează aceasta, prin măsurarea viscozităţii:

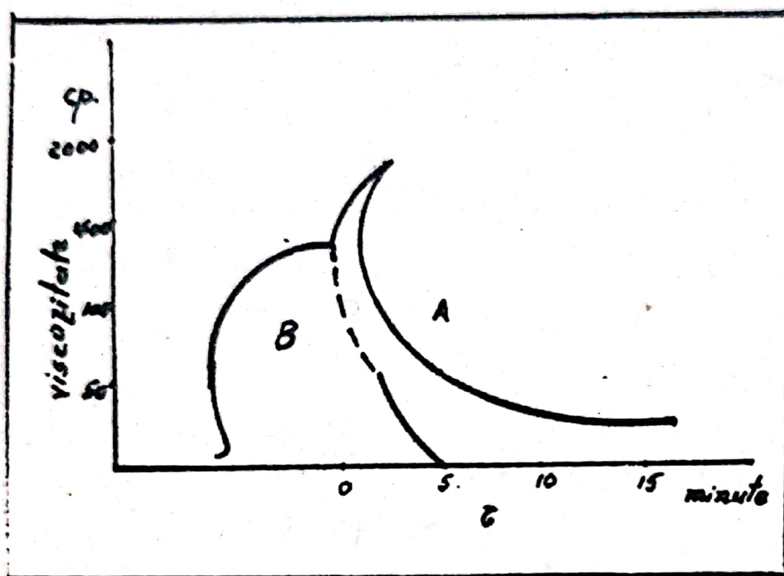


Fig. 2.
Variaţia viscozităţii soluţiei de amidon, în timp

Se prepară o soluţie de amidon de 1200 cp. şi se amestecă la 94°C, la diferite intervale de timp, cu o soluţie de 10g/l NaOH. Pe curba A, se observă întîi o creştere a viscozităţii la 1500 cp., după care urmează o fluidizare înceată, care duce la un produs puţin viscos, de 400 cp., care poate fi tras în fire.
Intr-o altă eprubetă, se lichefiază cleiul de amidon la 94°C, prin adăugarea de 50mg/l amilază bacterială, la aceleaşi intervale de timp, ca în cazul A (curba B).
După ce viscozitatea atinge 400 cp., se amestecă cu 10 g/l NaOH. Se poate stabili că hidroliza are loc rapid, iar viscozitatea scade la zero.

Fără a se intra în acest loc în amănunte privitoare la încleiere, trebuie făcute unele precizări referitoare la pastele de încleiere. Aceasta trebuie să fie clară, translucidă şi să aibă o oarecare capacitate de pătrundere în fir.

Consecinţa cercetărilor a fost desvoltarea amidonurilor modificate pe cale chimică, a căror importanţă creşte tot mai

mult. S-a îmbunătăţit şi caracteristica de prelucrare a amidonurilor native, ca prime obiective fiind scăderea viscozităţii băilor de încleiere şi realizarea unui proces de descleiere mai uşor. In acest scop se practică scindarea amidonuli în fragmente mai mici, sau substituiri chimice la grupele hidroxil ale moleculelor de glucoză, de exemplu, esterificări sau eterificări. Alegerea celor mai adecvate produse dintre amidonurile modificate se face în funcţie de viscozitatea specifică a soluţiilor apoase. Cu cît viscozitatea specifică este mai scăzută, cu atît efectul de descleiere este mai uşor, dar cu atît mai scăzută este şi însuşirea lor de a forma pelicule (însuşire care determină efectul de încleiere a firelor şi comportatrea lor în ţesătorie.)

Se poate ajunge uneori pînă la dizolvarea completă în apă, a derivaţilor de amidon.

In practică, la încleierea firelor din amestec de fibre celulozice şi fibre artificiale şi sintetice, se utilizează combinaţii de amidonuri native cu amidonurí modificate.

2.2.1.2. - Alţi agenţi de încleiere

- Derivaţii celulozici au ca reprezentant pentru încleierea firelor filate din fibre de orice tip (filate din fibre scurte sau filamente), carboximetilceluloza (C.M.C), considerată ca perfect solubilă în apă.

- Soluţiile de încleiere pe bază de albumină, ca gelatina şi cleiul, se folosesc în cantitate mică la încleierea viscozei şi a elofibrei; din punctul de vedere al efectului de încleiere şi al posibilităţii de a fi eliminate prin spălare, ele sînt depăşite de produsele de încleiere sintetice.

- Spre deosebire de apreturile pe bază de materii prime naturale care, cu mici excepţii, sînt complet insolubile în apă, formînd paste foarte umflate, soluţiile de încleiere sintetice, sînt perfect solubile în apă, formînd soluţii apoase omogene. Ele se deosebesc între ele în ceea ce priveşte viteza de dizolvare; aceasta se resimte atît la pregătirea pastei de încleiere, cît şi la înlăturarea acesteia în descleiere.

-Copolimerii de stirol- acid maleic care sînt folosiţi în cantităţi limitate (în S.U.A.) pentru încleierea firelor acestat şi a celor de viscoză, se caracterizează prin uşurinţa cu care pot fi îndepărtaţi prin spălare.

- Alcoolii de polivinil, obţinuţi prin saponificarea acetatului de polivinil sînt indicaţi mai ales, pentru încleierea amestecurilor de fibre celulozice regenerate; ei se dizolvă relativ încet în apă şi au tendinţa să formeze spumă. In funcţie de gradul de saponificare şi de condiţiile de udare, se va stabili procesul de descleiere.

- Dintre soluţiile de încleiere sintetice, poliacrilaţii, datorită compoziţiei lor chimice, variabilităţii lor şi capacităţii de adaptare la calităţilor firelor, au dat rezultate deosebit de bune, la încleierea atît a filamentelor cît şi a firelor filate.

Rezultate superioare au dat combinaţiile de încleiere din poliacrilaţi şi amidon. Poliarilaţii asigură încleierea propriuzisă, iar amidonul asigură o bună încărcare a firelor.In acest caz, metoda de descleiere va fi hotărîtă de calitatea amidonului.

Pe lîngă substanţele propriuzise de încleiere, în paste se mai folosesc şi auxiliari, care sînt, dimpotrivă, substanţe cu molecule mici, cu compoziţie chimică foarte diferită, cu funcţii de înmuiere, umectare, uleiere, fungicide, antistatice sau de îngreunare.

Asemenea produse ajutătoare pentru încleiere, care sînt insolubile în apă şi hidrofobe, fac parte şi în prezent din compoziţia reţetelor clasice, pe bază de amidon, deoarece, prin caracteristicile tehnice pe care le conferă firelor, acestea devin moi şi alunecoase la ţesut. Totuşi, folosirea unor asemenea substanţe, îngreunează operaţia de descleiere, îndepărtarea lor de pe ţesătură realizîndu-se doar cu ajutorul solvenţilor organici.

2.2.1.3. - Influenţa încleierii asupra operaţiilor de descleiere

Incleierea, în general, îşi îndeplineşte funcţiile menţionate numai în timpul procesului de ţesere, deci pînă la obţinerea ţesăturii crude.

Contribuţia încleierii la calitatea finală a ţesăturii este indirectă, substratul folosit nu intră în structura ei şi nu modifică proprietăţile acesteia. Dimpotrivă, pentru finisarea cu succes a ţesăturilor crude, îndepărtarea substanţelor de încleiere este o premisă obligatorie.

Scanned with OKEN Scanner

La reuşita operaţiei de descleiere contribuie nu numai alegerea celor mai adecvate produse de încleiere şi produse ajutătoare de încleiere, ci şi respectarea unor reguli privind pregătirea şi aplicarea apreturilor.

- Trebuie acordată cea mai mare atenţie distribuţiei omogene a substanţei active în faza lichidă, deoarece, orice neomogenitate ar putea forma acumulări pe materialul textil şi care ulterior se vor lăsa îndepărtate cu mare greutate.
La utilizarea unor produse de încleiere sub formă de pulbere, trebuie respectate intensitatea de amestecare şi durata de umflare prescrise, pentru obţinerea unui apret omogen.

- Trebuie găsită corelaţia optimă între efectul de încleiere şi realizarea facilă a descleierii, prin stabilirea cantităţii active depuse pe fir, în funcţie de concentraţia flotei, de viscozitatea şi de temperatura băii de încleiere, de caracteristicile firelor şi de condiţiile de stoarcere.

- O importanţă hotărîtoare asupra reuşitei operaţiei de descleiere o are temperatura şi durata de trecere a firelor prin maşina de uscat. Cu cît condiţiile de uscare sînt mai moderate, cu atît descleierea se va realiza mai uşor. O suprauscare înăspreşte firele celulozice, influenţînd negativ comportarea lor la ţesut.

2.2.2. - Descleierea materialelor celulozice

Prezenţa pe fibre a peliculei de încleiere influenţează negativ umezirea şi capacitatea de absorbţie a substratului textil, făcînd practic aproape imposibilă vopsirea şi imprimarea uniformă a materialelor textile. De aceea, o descleiere corespunzătoare este una din condiţiile hotărîtoare în reuşita operaţiilor de finisare.

Nu există o metodă de descleiere universală, care să corespundă tuturor exigenţelor.
Există însă, două procedee de descleiere fundamental diferite:

- In cazul folosirii unor reţete clasice de încleiere, pe bază de amidon şi grăsimi este necesară o descleiere enzimatică sau chimică.

- In cazul folosirii unor substanţe de încleiere solubile în apă, este suficientă o spălare corespunzătoare.

2.2.2.1. - Descleierea enzimatică

Indepărtarea amidonului de pe ţesături nu poate fi realizată de cît printr-un proces de descompunere a lui în produse solubile.
In esenţă, aceste produse de descompunere reprezintă depolimerizate provenite din amidon, dextrine, maltoză şi parţial glucoză.

Hidroliza enzimatică este cea mai veche metodă de scindare a amidonului.

O primă realizare a acesteia, „descleierea prin fermentare naturală", constă în udarea ţesăturilor cu apă caldă şi depozitarea lor în bazine, pentru o durată de 18-24 ore, sau mai mare. Fermentarea este provocată de microorganismele din aer, care depunîndu-se pe materialul textil se înmulţesc, provocînd hidroliza enzimatică a amidonului.
Deşi procedeul acesta este încă folosit în unele ţări, el este totuşi greu de controlat şi poate deveni periculos, prin faptul că la durate lungi de acţionare a microorganismelor asupra amidonului, se poate produce şi afectarea celulozei.

O variantă a procedeului prin fermentare naturală, constă în îmbibarea ţesăturii cu o soluţie diluată de NaOH (3-4 g/l la temperatura de 30-40°C, urmată de depozitare. Hidroxidul de sodiu umflă amidonul şi uşurează astfel fermentarea lui.

O esenţială scurtare a duratei de acţiune a enzimelor, precum şi posibilitatea de control a proceselor, o dau preparatele enzimatice.

Enzimele constituie o grupă specială de proteine, cu rol de catalizatori biochimici în reacţiile de hidroliză.

Primele produse enzimatice, bine definite, care au fost folosite ca substanţe de descleiere, au fost amilazele din ciuperci şi malţ, după care au urmat enzimele care scindează amidonul, extrase din glanda pancretică, şi în final, amilazele din bacterii. Astfel, în prezent, există la dispoziţia noastră o serie de enzime care pot fi fabricate pe scară industrială şi care sînt în stare să scindeze molecula de amidon.
Asemenea preparate enzimatice sînt:

- de origine vegetală, obţinute din malţ (orz încolţit) cu denumiri comerciale" Diastafor, Diafarină
- de origine animală, extrase din pancreasul animalelor, denumiri comerciale: Degoma,Viveral

- din culturi de bacterii - amilaze bacteriale- cu denumiri comerciale ca: Biolaze, Rapidaze, Superbiolaze.

Enzimele - ca şi alţi catalizatori - accelerează reacţiile termodinamice posibile şi detrmină şi sensul lor.
Diferenţa esenţială între enzime şi ceilalţi catalizatori constă în specificitatea lor.
Enzimele nu catalizează de cît reacţia definită, a unui substrat definit. Specificitatea lor este mult mai îngustă de cît a moleculelor simple (ioni de hidrogen, ioni metalici).
Caracterul de specificitate a enzimei nu se manifestă numai pentru un substrat unic, ci şi pentru o reacţie unică a acestui substrat, In unele cazuri specificitatea este atît de pronunţată, încît enzimele nu acţionează de cît asupra unuia dintre doi antipozi optici activi şi rămîne indiferente faţă de celălalt.
Ex:legătura α- glucozidică este hidrolizată de maltază, dar nu şi legătura β- glucozidică. Acestea sînt specificităţi stereochimice.

Specificitatea substratului ne informează asupra structurii enzimei, întru cît, conform cunoştinţelor noastre actuale, este necesară o anumită corespondenţă de structură între substrat şi enzimă.
Pentru enzimele care sînt reactivi foarte specifici, este de înţeles acţiunea amilazelor numai asupra amidonului şi nu şi asupra celulozei.

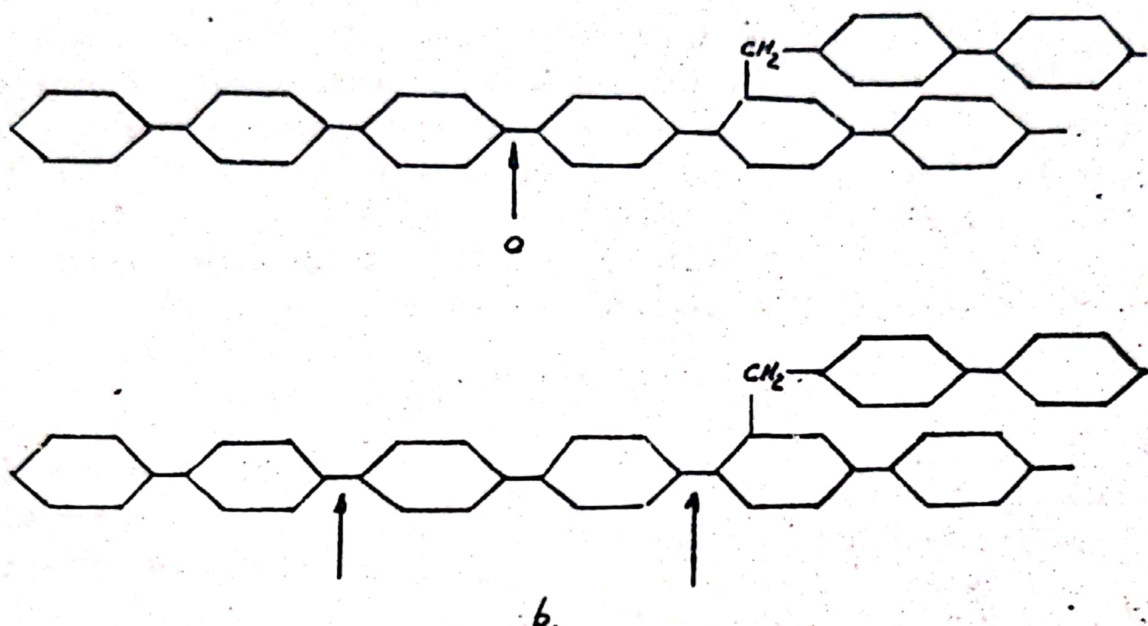
Astfel, în funcţie de tipul de degradare pe care îl exercită asupra moleculelor de amidon, enzimele se împart în două grupe mari şi anume: α-amilazele şi β-amilazele.

α-amilazele încep scindarea macromoleculei de amidon de la mijlocul acesteia; apar de aici fracţiuni compuse din trei sau mai multe resturi glucozidice. Acestea au deci un efect de dextrinizare, de aceea se mai numesc amilaze dextrinogene.

β -amilazele, sau amilazele zaharogene, încep scindarea moleculei de amidon de la capătul lanţului, desprinzînd molecule de maltoză; această acţiune de rupere fragmentară se opreşte la ramificaţii, rămînînd nehidrolizată aşa numita „dextrină limită".

In produsele de hidroliză enzimatică deci, pe lîngă trizaharide sau maltoză se găsesc şi aceste dextrine limită, în proporţie de 20-40%, după condiţiile de lucru.

Asupra amilozei, β- amilaza acţionează transformînd-o cantitativ în maltoză. Dextrinele limită se formează cantitativ din amilopectină.



a) - acţiunea α- amilazei
b) - acţiunea β- amilazei.

In preparatele enzimatice obţinute din malţ se găsesc α şi β-amilazele, în timp ce în preparatele extrase din pancreas şi din culturi de bacterii, predomină α- amilaza.

In descleiere, efectul celor două enzime se produce alăturat. După una din teoriile de descompunere, β-amilaza nu atacă de cît lanţurile drepte de glucoză şi pe acestea, la extremităţile nereducătoare. Enzima reacţionează provizoriu cu grupa finală nereducătoare şi desface penultima legătură 1-4, eliberînd de fiecare dată o moleculă de maltoză.

α-amilaza continuă să hidrolizeze dextrinele, desfăcînd legăturile 1-4 ale lanţurilor interne, cele ale căror extremităţi, nu sînt libere. O parte din acestea se hidrolizează în α-dextrine, care la rîndul lor vor fi hidrolizate în β-amilază. Activitatea hidrolizantă a amilazelor α şi β, care acţionează simultan asupra amidonului, este mai puternică de cît în

cazul unei acţiuni separate.

Sub acţiunea amilazei, vîscozitatea cleiului de amidon scade foarte repede şi atinge în cîteva minute viscozitatea apei. Simultan, reacţia iodului trece gradat de la culoarea albastră la violet, roşu-brun galben pai. Soluţia pe care iodul n-o mai colorează este soluţia normal-iodică.

Formarea dextrinei se desfăşoară în timpul dispariţiei reacţiei iodului. De-menţionat totuşi, că starea normal iodică a unei soluţii de amidon nu înseamnă încă sfîrşitul descompunerii, pentrucă iodul nu dă reacţii colorate, de cît cu dextrinele cu cel puţin 10-1" unităţi de glucoză.

Fig. 2.13 reprezintă descompunerea amilozei, a amidonului din cartofi şi a glicogenului în timp

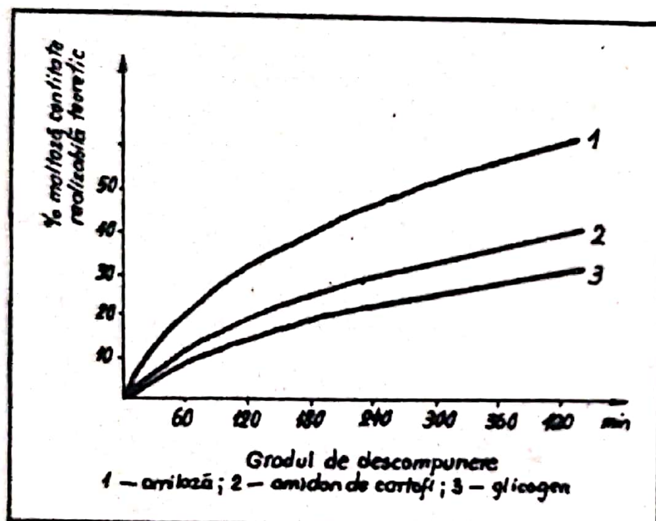


Fig. 2.13 - Descompunerea în timp a diferitelor tipuri de amidon.

Cele trei curbe au acelaşi caracter. Panta mare indică o hidroliză ce se desfăşoară cu o viteză foarte mare. Este perioada de lichefiere şi dextrinificare.

Urmează o perioadă în care viteza de reacţie este diminuată. Aceasta este perioada de hidroliză, care este urmată de formarea unor zaharuri reducătoare.

Urmărind curbele se constată că efectul dextrinifiant al amilazei pe diferite substrate, diferă după gradul de hidroliză. Glicogenul nu este descompus de amilază de cît pînă la 10% glucozide. In fecula cartofilor, dextrinificarea durează pînă la descompunerea a 17% din legăturile glucozidice. Formarea cea mai importantă de dextrină este cea care rezultă în cazul amilozei, unde gradul de hidroliză atinge 22%.

Zaharificarea, din contra, nu se termină odată cu dextrinificarea. Ea continuă pînă la descompunerea 100% a substratului, care poate dura săptămîni sau luni. Experienţele au demonstrat că zaharificarea feculei de cartofi, în prezenţa α-amilazei în mare exces, se desfăşoară în 24 ore, pentru 90 din feculă. Ea continuă şi după alte 8 zile, atinge 98%.

Pentru exprimarea cineticii de descompunere a amidonului, se consideră următorul raţionament:
Amilazele se ataşează de hidratul de carbon polimer şi viteza de reacţie depinde de formarea rapidă a unor complexi de ataşare. După ce s-a produs scindarea hidrolitică a moleculei de amidon, aceşti complexi se scindează din nou şi enzima poate să-şi reînceapă activitatea.


$$AB + E \rightleftharpoons ABE$$

$$ABE \rightarrow AE + B$$

$$AE \rightarrow A + E$$

Efectul enzimatic poate fi explicat prin faptul că suma energiilor activate a reacţiilor parţiale, în cazul catalizei enzimatice este mai mică de cît aceia a reacţiei necatalizate. Diminuarea energiei de reacţie datorită enzimelor, este mult mai mare de cît cea produsă de catalizatori.
De exemplu, energia de reacţie a invertirii zaharazei sub acţiunea catalizantă a ionilor de hidrogen atinge 26,0 cal/mol, în timp ce, cu amilaza din malţ drept catalizator, ea nu este de cît de 13 cal/mol.

Măsurarea vitezei de reacţie în cazul catalizei cu enzime se poate face prin metode directe; se măsoară concentraţiile în momentele succesive şi se stabileşte curba "concentraţiei" în funcţie de timp. Tangenta într-un punct al curbei, dă valoarea vitezei de reacţie în acel punct. Se notează cu C_A concentraţia în timp a substratului în cursul reacţiei de descompunere, A fiind produsul de descompunere.
Ecuaţia vitezei este dată de relaţia:

$$V = {}^{dC}A/dt = -K_1C_A \qquad (2.1.)$$

unde, indicele 1 al constantei de viteză K, indică o reacţie primară, iar semnul negativ o scădere a cantităţii de material, A.

Pentru a cunoaşte concentraţia la un moment dat al sub-

stanţei în curs de reacţie, trebuie rezolvată ecuaţia 2.1.

$$\frac{d\,C_A}{C_A} = -K_1 dt ,$$

deci: $$\ln \frac{C_A}{C_t} = K_1 t \qquad (2.2.)$$

Dacă se notează cu:

a - concentraţia iniţială

x - concentraţia substanţei transformate

a-x - concentraţia substanţei netransformate,

se obţine:

$$\ln \frac{a}{a - x} = K_1 t \qquad (2.3.)$$

Măsurînd la intervale diferite cantităţile transformate -x- şi efectuînd substituţiile valorilor corespunzătoare pentru x şi t în ecuaţia de mai sus, obţinem:

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x} \qquad (2.4.)$$

Diagrama exprimă o linie dreaptă, cu panta 1/k .

O formă mai comodă a ecuaţiei este:

$$K = \frac{1}{t_1 - t_2} \log \frac{C_1}{C_2} \qquad (2.5.)$$

în care c_1 şi c_2 reprezintă concentraţiile la momentele t_1 şi t_2.

Referitor la <u>influenţa parametrilor asupra vitezei de reacţie</u>, prezintă importanţă:

- Influenţa pH - ului: Reacţia enzimelor cu amidonul este notabil influenţată de concentraţia ionilor de hidrogen; reacţia lor este sensibilă la schimbări de pH, în mult mai mare măsură de cît cea a catalizatorilor neenzimatici.

Atfel, fig.2.14 reprezintă dependenţa activităţii amilazei de pH, la temperatura de 70°C.

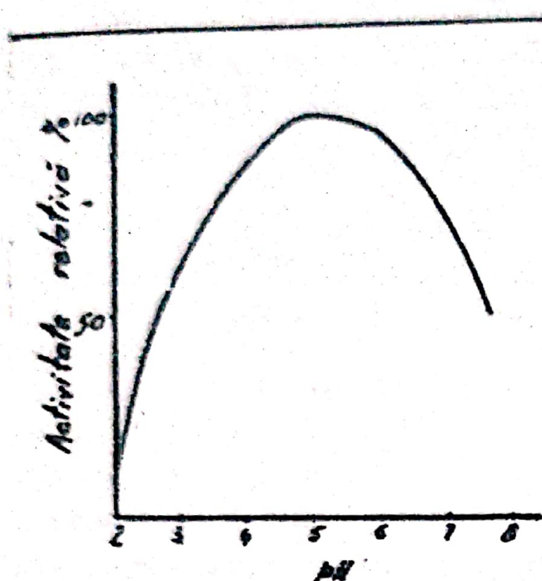


Fig. 2.14. - Activitatea amilazei în funcţie de pH.

Se ştie că enzimele isodinamice (efecte identice dar de origini diferite), pot avea pH-uri optime net diferite. Figura 2.15 reprezintă modificarea de activitate în funcţie de pH, a trei diastaze diferite, ale căror valori optime de pH diferă:

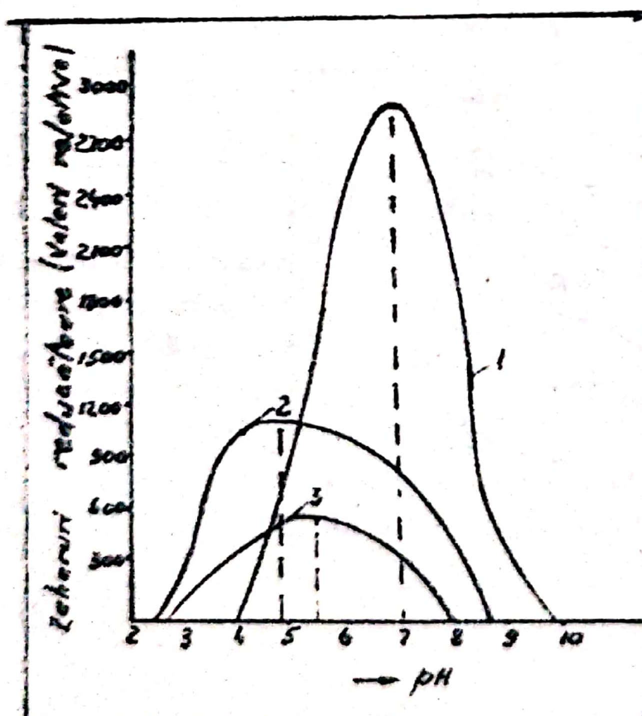


Fig. 2.15
1- amilază pancreatică
2- amilază de malţ
3- amilază de Tacca

Scanned with OKEN Scanner

pH-ul optim pentru produsele din malţ este de 4,5-5,2, pentru produsele din pancreas de 6,8-7, iar pentru preparatele bacteriale 5,5-7,5. Preparatele bacteriale sînt cele mai puţin sensibile la variaţii de pH.

Intre pH, durată şi temperatură există o strînsă dependenţă, care influenţează activitatea reacţiei enzimatice. Figurile 2.16 şi 2.17 ilustrează aceste corelaţii.

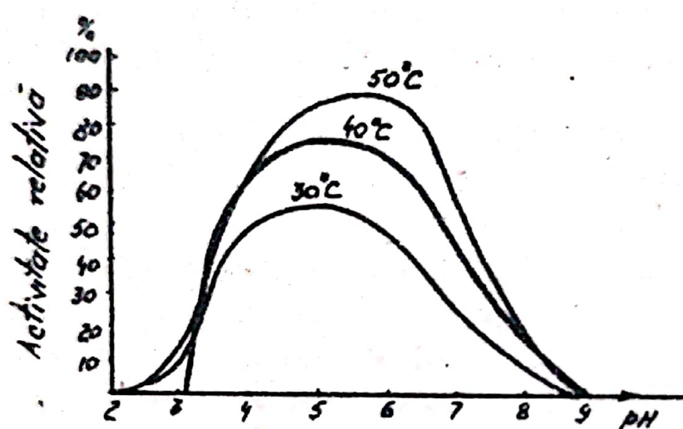


Fig.2.16. -Diagrama pH - temperatură, a activităţii relative a α-amilazei.

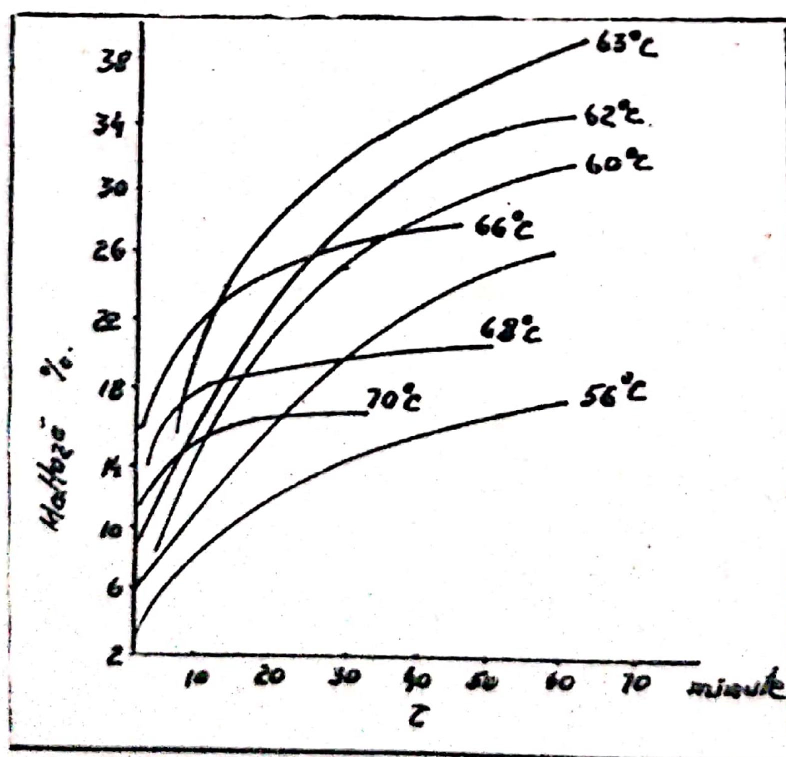


Fig. 2.17- Diagrama temperatură - durată, a activităţii unei diastaze de grîu

-Temperatura are o influenţă deosebită în activitatea enzimatică. Din fig. 2.17., se observă o temperatură optimă pentru atingerea unor valori maxime ale zaharificării. O temperatură mai ridicată, distruge enzima.

Examinînd raportul dintre creşterea temperaturii şi viteza de reacţie, Van't Heff a stabilit o corelaţie teoretică, după care, fiecare urcare a temperaturii cu 10°C dublează viteza de reacţie. Creşterea vitezei de reacţie cu temperatura este notată cu Q_{10}.
In tabelul 2.3 sînt date valorile lui Q_{10} corespunzătoare unor enzime. In majoritatea cazurilor, aceste valori sînt mai mari la temperaturi moderate şi scad cu creşterea temperaturii.

Tab. 2.3. - Interdependenţa creşterii vitezei de reacţie cu creşterea temperaturii.

	Enzima	Temperaturi	Q_{10}
1.	Pepsina	0 - 10	2
2.	Pepsina	10 - 20	2
3.	Pepsina	20 - 30	1,8
4.	Pepsina	30 - 40	1,6
5.	Pepsina	40 - 50	1,4
6.	Tripsina	21 - 31	5,3
7.	Tripsina	31 - 39	5,3
8.	Invertasa	25 - 35	1,6
9.	Emulsina	20 - 30	2,6
10.	Amilasa pancreatică	30 - 40	2

Fig. 2.18. reprezintă dependenţa activităţii enzimatice a amilazei din malţ, în funcţie de temperatură

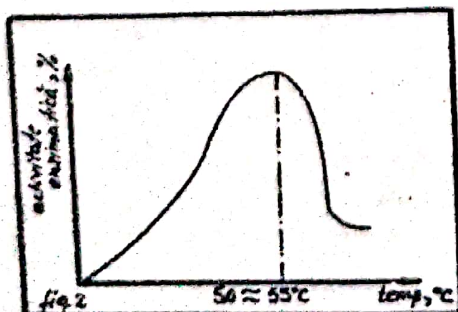


Fig. 2.18.

Ridicarea temperaturii peste o anumită valoare optimă, conduce la scăderea activităţii enzimatice. Ramura descendentă a curbei este mai rapidă de cît cea ascendentă. Aceasta dovedeşte că factorul temperatură al denaturării depăşeşte efectul vitezei de reacţie.

Este corect să se folosească termenul de eficacitate tehnologică pentru a se evita confuziile cu privire la termenii de activitate şi stabilitate. In literatura de specialitate se vorbeşte despre inactivarea enzimelor la anumite temperaturi. In realitate, conform ultimilor cercetări, activitatea creşte cu temperatura la preparatele pancreatice, sau rămîne constantă la cele bacteriale. Cu creşterea temperaturii, scade însă satabilitatea enzimelor, în sensul că ele devin mai active şi se descompun mai repede. Practic, acest lucru duce la alegerea de temperaturi mai mici şi o durată mai mare de acţionare pentru procesele tehnologice. De aceea, limitele de temperatură indicate mai jos, se referă la eficacitatea enzimelor în condiţii tehnologice.

Temperatura este de regulă, mai mare de 50°C, degradarea enzimatică nerealizîndu-se la temperaturi mai mici, oricît de mare ar fi cantitatea de enzimă folosită.

Pentru produsele din malţ temperatura optimă este de 50-60°C, ridicarea temperaturii scăzînd eficacitatea. Preparatele din pancreas au temperatura optimă la 50-54°C, eficacitatea scăzînd puternic la 60°C. Preparatele bacteriale sînt mai stabile la temperatură, eficacitatea optimă fiind între 70-85°C.

In acelaşi context şi limitele optime ale pH-ului indicate, ţin seama de influenţa reacţiei mediului, asupra activităţii şi stabilităţii enzimelor.

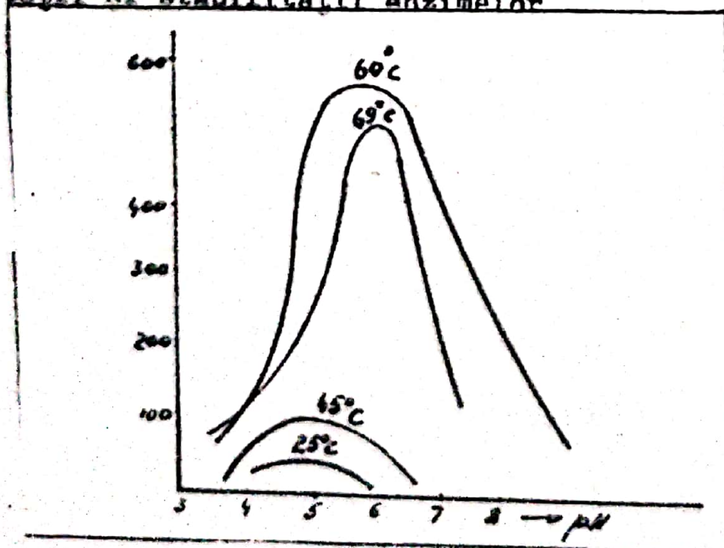


Fig. 2.19 - Efectul temperaturii asupra diastazei din malţ, la pH optim.

Scanned with OKEN Scanner

- Influenţa stabilizatorilor: Prin stabilitate la tempe ratură se înţelege faptul că enzima respectivă suportă un timp mai îndelungat temperatura prescrisă, în soluţii cu concentraţii obişnuite, fără a pierde mult din actvitate.
Stabilitatea la cald a enzimelor, poate fi îmbunătăţită prin adaosul unor anumite substanţe eficace - stabilizatori.

Produsele comerciale nu sînt enzime pure, ele sînt amestecate cu săruri neutre, stabilizatori şi activatori.
Dintre stabilizatori fac parte, în primul rînd, sărurile de calciu, care există în apa cu duritatea de cel puţin 10°Ge.
Acţiunea stabilizantă a sărurilor de calciu este mică faţă de preparatele din malţ, mai mare pentru cele pancreatice şi destul de importantă pentru preparatele bacteriale.

Un alt factor stabilizant al enzimelor este însuşi amidonul. Fiecare reacţie a enzimelor este supusă acţiunii legii maselor, adică concentraţiei produsului format intermediar din substrat - enzimă şi viteza de reacţie devine cu atît mai mare, cu cît ambele componente de reacţie sînt mai concentrate.
La aceasta se mai adaugă o altă însuşire a amidonului, care acţionează ca un coloid protector, în aceiaşi direcţie, pentru substanţele albuminoide termolabile, ale moleculei de enzimă.

- Influenţa activatorilor: Sînt activatori, substanţele care accelerează reacţiile enzimatice şi pot avea caracter cationic sau anionic (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, PO_4^{3-}), ca şi compuşi organici (cistina). Activitatea acestor substanţe este dependentă de natura enzimelor. Astfel, amilaza pancreatică acţionează catalitic numai în prezenţa ionilor de sodiu.

- Influenţa agenţilor de udare:Soluţiile de descleiere cu enzime prezintă o capacitate redusă de udare, limitată în plus şi de capacitatea de acţiune redusă a enzimelor la temperatură. Pelicula propriuzisă de încleiere, mai poate conţine şi ceruri, care şi ele diminuiază capacitatea de udare.
Practic, se recomandă folosirea unor agenţi de udare ca produsele de condensare ale acizilor graşi.

Influenţa inhibitorilor:Unele tenside,utile în calitate de agenţi de udare, pot acţiona însă ca inhibitori ai enzimelor. Astfel, tensidele neionice nu exercită o acţiune inhibitoare, spre deosebire de sulfaţii de alchil care exercită o asemenea acţiune. Alchil aril sulfonaţii pot determina o scădere a acti-

vităţii enzimelor, pînă la 80%.

Acţiunea de inhibarea nu este dependentă numai de acţiunea şi natura tensidului, ci şi de natura preparatului enzimatic. Unii emulgatori ca şi cei adăugaţi la folosirea solvenţilor, pot influenţa negativ acţiunea enzimei.

Din fig. 2.20 reiese că viteza de hidroliză a amilozei, se schimbă în funcţie de compoziţia şi structura moleculară a compusului gras folosit. In pelicula de încleiere s-au găsit complexi între amiloză şi aceşti compuşi „graşi"

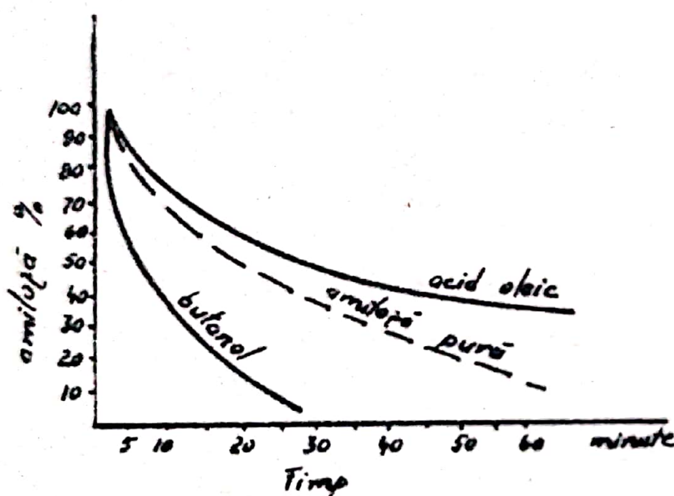


Fig. 2.20. - Influenţa unor adaosuri, în pasta de încleiere, asupra activităţii enzimatice.

Această acţiune inhibitoare se manifestă prin creşterea rapidă a viscozităţii pastei de amidon, pierderea capacităţii de a forma pelicule şi a capacităţii de încleiere şi indică formarea posibilă a unui compus al amidonului cu acizii graşi. In urma studiilor intreprinse, s-a constatat că pentru compuşi asemănători, există o înfăşurare în spirală a catenelor de amiloză în jurul catenei de compus emolient, centrală. Compuşii graşi, legaţi aşa de complex, nu vor putea fi extraşi cu solvenţi obişnuiţi, ci doar cu solvenţi polari.

S-a analizat cantitatea procentuală a amilozei care precipită datorită acţiunii diferiţilor emolienţi de încleiere. Pentru aceasta s-au folosit amiloze pure, iar cantitatea de emolient s-a luat în funcţie de proporţia de amiloză-amilopectină, de cinci ori mai mare de cît se obişnueşte în reţetele industriale. Rezultatele obţinute sînt ilustrate în tabelul 2.4.

Tab.- 2.4.

Emolient	amiloză precipitată (%)
1. Acid oleic	100
2. Săpun	98
3. Emulsie de talc	96
4. Oxietilgliceridă	59
5. Săpun cu bază organică	52
6. Reactivi cu formă nedefinită	41
7. Idem	9
8. Idem	3,5

Ionii de cupru, zinc, nichel, plumb, cobalt, magneziu au de asemeni, acţiune inhibitore asupra amilazelor.

2.2.2.2. -Considerații practice în descleierea enzimatică

Din comportările caracteristice ale amidonului şi enzimelor descrise rezultă concluzii tehnologice care nu pot fi neglijate.

In general, se poate afirma că descleierea cu amilază bacterială este posibilă pe orice utilaj folosit astăzi în pregătire.

In realizarea procesului se disting trei etape:

- îmbibarea ţesăturii
- depozitarea, în vederea realizării acţiunii amilazei asupra peliculei de amidon,
- solvirea şi îndepărtarea produşilor descompuşi,

durata totală a acestuia depinzînd de procedeul adoptat, de natura şi concentraţia enzimelor folosite.

Importanţi în reuşita operaţiei de descleiere sînt următorii factori: structura ţesăturii, umezirea şi încărcarea materialului cu soluţia de descleiere, compoziţia soluţiei de descleiere, durata de dizolvare şi de îndepărtare prin spălare a produşilor rezultaţi.

- Structura ţesăturii Reprezentarea schematică din figura 2.21. demonstrează că o ţesătură cu contextură rară oferă mediului de descleiere o suprafaţă mult mai mare de cît o ţesătură cu desime mare în urzeală şi bătătură.



Fig.2.21. - Raportul spaţiilor goale la ţesături cu desimi diferite.

Iîtr-o ţesătură deasă, proporţia punctelor de legare, greu accesibile este mai mare de cît într-o ţesătură rară. Deci, o ţesătură deasă va fi mai greu de descleiat de cît una rară.

- <u>Umezirea şi încărcarea ţesăturii cu flotă de descleiere</u>. Un rol important îl are în acest caz durata de tratare şi gradul de stoarcere.

In general, ţesătura crudă trece cu viteză mare prin maşina de pîrlit, iar la ieşirea din această maşină ea este trecută cu aciaşi viteză prin soluţia de descleiere, fiind apoi depusă în falduri sau înfăşurată pe sul. Plusul de flotă cu care se încarcă ţesătura în acest proces este în medie de 60-80%, raportat la greutatea ţesăturii uscate.Această cantitate de lichid este încă insuficientă pentru a putea da rezultate optime.

Pentru importanţa pe care o prezintă acest punct, se explică în amănunt următoarele:

După cum s-a menţionat, structura ţesăturii influenţează foarte mult raportul dintre volumul firelor şi goluri. Eventualele goluri disponibile în ţesătură vor fi numai în cazul ideal saturate cu flota de descleiere. In realitate, de cele mai multe ori, aceste goluri vor fi ocupate de bule de aer sau de spuma din flota de descleiere.

Lipsa de apă, considerabilă în sine, în ţesătura crudă din fibre celulozice, devine mai acută, prin aceea că o parte importantă din apa aplicată iniţial la suprafaţa fibrei,difuzează în fibră sub această formă de apă de umflare şi deci, nu mai este disponibilă descleierii propriuzise.

La descleierea prin procedeul de îmbibare şi depunere,

sau înfăşurare, este important ca materialul să reţină o cantitate suficientă de apă; care trebuie să corespundă practic cu capacitatea maximă de reţinere a apei în ţesătura respectivă.

Capacitatea maximă de reţinere a apei depinde de doi factori:

- cantitatea de apă care pătrunde în interstiţiile dintre fibrele care formează firul şi cele dintre firele care formează ţesătura; această cantitate de apă, notată cu a_i, este deci condiţionată de structura firelor şi ţesăturilor,

- apa de umflare, care este o apă caracteristică a fibrei; această apă intrată în interiorul fibrei, notată cu a_u, nu participă la procesul de solvire şi îndepărtare a substanţelor de încleiere.Cantitatea totală reţinută de ţesătură la îmbibare este deci:

$$a_t = a_i + a_u$$

Mecanismul pătrunderii apei la îmbibare pe fulard, în ţesătură, poate fi schematizat ca în fig. 2.22.

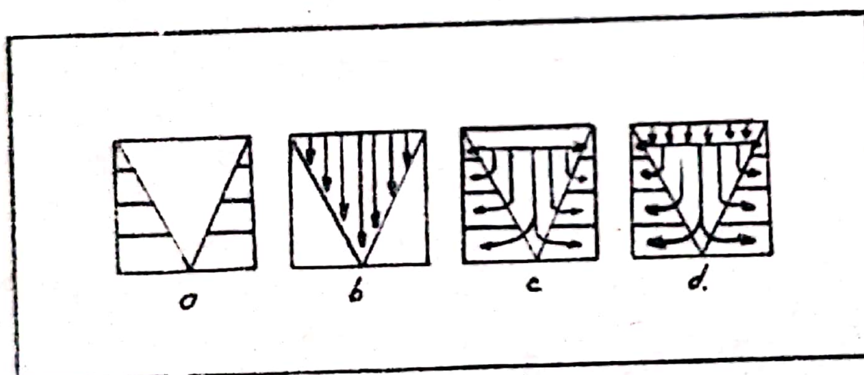


Fig. 2.22

Fig. 2.22.-a simbolizează o secţiune în ţesătura uscată, porţiunile punctate reprezintă substanţa textilă solidă, iar cele nepunctate, volumul liber, interstiţial al ţesăturii, umplut cu aer. In prima fază a udării apa, respectiv soluţia de tratare, pătrunde în spaţiul interstiţial (fig. b), volumul de lichid atingînd umflarea completă a acestui spaţiu, a_i. In continuare urmează umflarea fibrei prin sorbţie de apă dar, în condiţii adecvate, spaţiile sînt din nou umplute (fig. c). Tocmai aceste condiţii adecvate trebuie stabilite pentru a se asigura umflarea completă a spaţiilor interstiţiale, mărimea a_i trebu-

ind să atingă valoarea maximă (fig. d). O asemenea condiţie ar fi, de exemplu, menţinerea ţesăturii în contact cu soluţia de tratare, o durată suficient de mare, înainte de a fi stoarsă şi înfăşurată.

Acest lucru este însă în mod obişnuit, greu de realizat, ţinînd cont că ţesăturile de bumbac, după pîrlire, sînt trecute cu aceiaşi viteză prin cada maşinii de îmbibat. Volumul mic al căzii de îmbibare şi viteza mare de trecere a ţesăturii, nu asigură însă, durate suficiente (doar 30 secunde), pentru obţinerea valorii maxime a mărimii a_i şi în consecinţă, a mărimii a_t. Practic, valoarea maximă a lui a_t variază în funcţie de structura ţesăturii între 50-80%, ceia ce explică în mare măsură şi insuficienţa fecventă a operaţiei de descleiere.

O altă cale pentru obţinerea valorii maxime a cantităţii totale de apă reţinută, este şi folosirea unui agent de umectare corespunzător, care permite reducerea duratei de imersare la 8-15 secunde.

Durate de imersie şi mai scurte, respectiv viteze mai mari de lucru, pot fi realizate prin dubla imersie - dublă stoarcere, conform fig. 2.23.

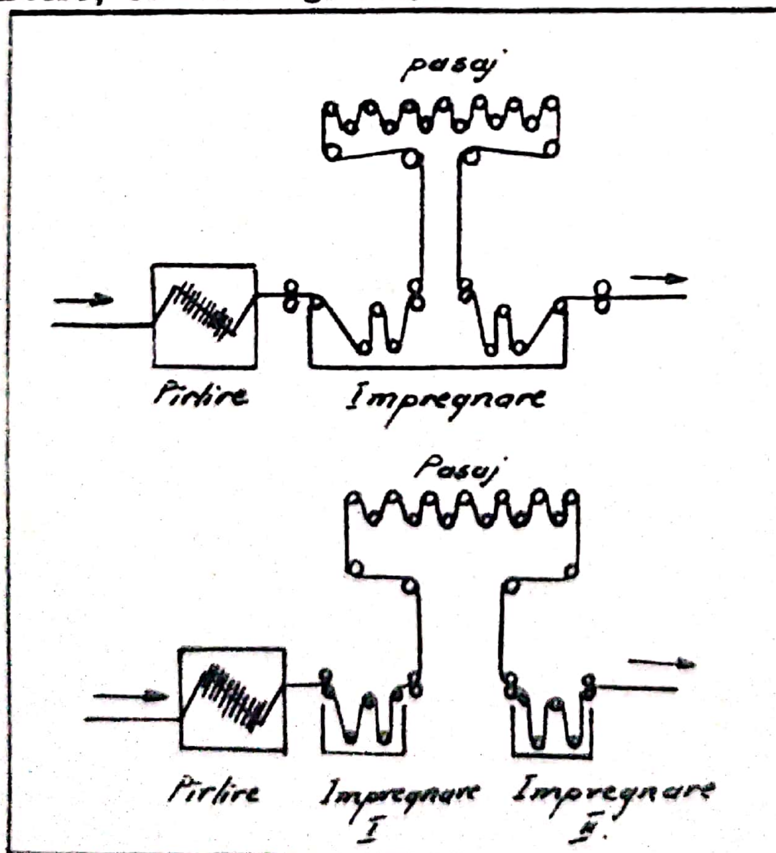


Fig. 2.23

Practicianul va ţine seama de următoarea regulă empirică: cu cît ţesătura va conţine mai multă apă, cu atît descleierea se va efectua mai repede şi mai bine.

In ceea ce priveşte folosirea agenţilor de umectare în baia de descleiere, trebuie să se ţină seama de faptul că în scurtul timp de trecere a ţesăturii prin baie, ea trebuie să se încarce cu o cantitate mare de flotă. De aceea, se recomandă ca agenţii de umectare să producă cantităţi minime de spumă, să poată fi îndepărtaţi cu uşurinţă prin spălare şi să nu influenţeze negativ acţiunea enzimelor.
Ca agenţi de udare pentru descleiere se recomandă produse neionice polioxietilate, produse de condensare ale acizilor graşi şi alchilnaftalinele sulfonate. Prezenţa unor asemenea produse în baia de descleiere compensează insuficienta capacitate de udare a ţesăturii, limitată de temperatura de inactivare a enzimelor.

Udarea materialului este îngreunată şi de prezenţa în pelicula de încleiere a cerurilor. Dacă folosirea de deruri pare recomandabilă, trebuie subliniat că emulgatorul respectiv influenţează negativ acţiunea enzimei. In acelaşi sens trebuie să se acorde atenţie la descleiere, folosirii de solvenţi care, ca atare, nu au acţiuni negative, acestea putînd fi însă provocate de emulgator.

După încărcarea ţesăturii cu flota de descleiere, începe faza propriuzisă de descleiere, prin umflarea fibrei şi descompunerea amidonului, urmată de dizolvarea produselor de descompunere. Toate aceste procese sînt legate de timp.

In cazul - mai rar folosit - al descleierii în bazine, care constă în menţinerea materialului textil pe tot timpul acţiunii, în soluţia agentului de descleiere, durata este de 2 - 3 ore, după care urmează spălarea.

In cazul frecvent - al îmbibării - se trec ţesăturile printr-un fulard al cărui jghiab conţine soluţia de produse enzimatice (acest fulard este de regulă cuplat cu maşina de pîrlit) Ţesătura astfel îmbibată este depozitată în bazine, pentru o durată care variază de la 8 - 12 ore după care, trece la maşina de spălat, unde se îndepărtează produsele solubile rezultate în faza de depozitare.

Spălarea în vederea eliminării substanţelor solubile de pe ţesături, este ultima fază a procesului de descleiere.

Intensitatea spălării trebuie să fie în concordanţă cu structura ţesăturii. In funcţie de aceasta, ţesătura poate fi spălată pe maşina de spălat în lăţime, pe jigher, sau pe alte tipuri de maşini, raportul de flotă, circulaţia flotei, ca şi temperatura şi compoziţia băii, avînd un rol important.

S-a dovedit că prezenţa hidroxidului de sodiu în baia de spălare contribuie la accelerarea procesului (fig. 2.24.)

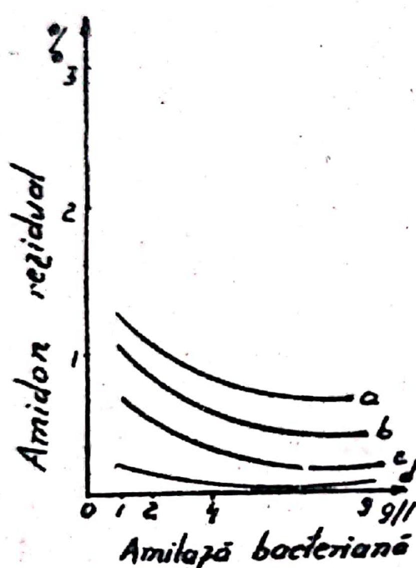


Fig. 2.24. - Amidon rezidual pe ţesătură, în funcţie de cantitatea de amilază şi de condiţiile de spălare.

a) - apă
b) - Na_2CO_3 4 g/l
c) - NaOH 2 g/l
d) - NaOH 10 g/l

Curba a din figură arată că şi în cazul în care se folosesc cantităţi mari de amilază, procentul de amidon rezidual pe ţesătură este ridicat. Adaosul de carbonat de sodiu şi de hidroxid de sodiu în baia de spălare, aduce în acest sens înbunătăţiri vizibile, iar completa îndepărtare a resturilor de amidon, se obţine abia la un adaos de 10 g/l NaOH în baia de spălare (curba d).

2.2.3. - Descleierea enzimatică continuă

Problema descleierii continue, permite observarea a două direcţii de bază pe care trebuie să le folosească tehnologia, pentru rezolvarea acestei probleme.

a) - Prima se bazează pe faptul că descleierea prin depozitare trebuie menţinută, dar să fie executată în orice caz, în timp mai scurt. Datorită unor modificări constructive a instalaţiilor, s-a realizat, cu toate că duratele de depozitare sînt foarte scurte, o circulare continuă a ţesăturilor.

b) - A doua direcţie se bazează pe stabilizarea amilazei cu amidon şi stabilizatori, cu aplicarea concomitentă într-un timp scurt a temperaturiler ridicate, pînă aproape de 100°C, cu stabilizatori.

A) - In primul caz, o condiţie importantă este cea a îmbibării; trebuie să fie totală şi uniformă. De reţinut aici, că ţesătura încleiată şi hidrofobă are în operaţia de descleiere, primul său contact cu apa. Intr-un fulard de impregnare cu viteză mare, este greu de obţinut o îmbibare într-un timp de contact ce nu depăşeşte 10 secunde. De asemeni, este necesar ca ţesătura la ieşirea din fulard, să aibă gradul de stoarcere de cel puţin 80%.
In acest caz este necesar să se folosească agenţi de udare adecvaţi, cu următoarele proprietăţi:

- să fie actvi la temperatură scăzută şi la cald (70°C)
- să nu spumeze, mai ales că o ţesătură nedescleiată aduce cu sine aer în baia de descleiere
- să reziste la acţiunea enzimelor.

Intru cît aproape fiecare proces chimic are o viteză de reacţie accelerată şi totodată activitatea enzimelor poate fi aproape dublată în cadrul limitelor de stabilitate a temperaturii prescrise, atunci cînd temperatura creşte cu 10°C, se recomandă în cazul procedeelor moderne cu funcţionare rapidă, amilaze bacteriene, stabile la temperaturi ridicate.
Temperaturile ridicate mai prezintă avantajul că ţesăturile brute supuse acestui prim prim proces de tratare umedă, sînt bine udate, iar amidonul de pe fibră este umflat intens.
Temperaturile optime aplicate la amilazele bacteriene, sînt dispuse de-asupra punctelor de încleiere ale tuturor amidonurilor native. In acest mod, este favorizat un atac rapid asupra moleculei de amidon.

La proiectarea instalaţiilor de descleiere continuă, trebuie să se clarifice, în primul rînd, modul de conducere a ţesăturii (în foaie întinsă, sau sub formă de funie)

Scanned with OKEN Scanner

Procedeul cunoscut pentru descleierea în „funie" sau „ştreang" permite o durată de staţionare a materialului în pipă de 20-40 minute, care depinde de viteza materialului şi de mărimea instalaţiei. In cursul staţionării în pipă, se produce scindarea enzimatică a maselor de încleiere pe bază de amidon. Este foarte important ca ţesătura să vină în contact intens cu flota de descleiere, adică să fie bine îmbibată şi introdusă la temperaturi, pe cît posibil ridicate. Pentru realizarea unei accelerări a reacţiei, se poate realiza un „şoc cu aburi" (pr. Dupont)

In comparaţie cu metodele discontinue şi semicontinue, descleierile de scurtă durată nu sînt încă răspîndite. Motivul este, probabil, preţul lor mai ridicat, deoarece în afara unui consum mare de aburi, sînt necesare concentraţii mari de enzime.

Un brevet german, în acest sens, se bazează în primul rînd pe faptul că enzima capătă o stabilitate importantă în prezenţa unor cantităţi mari de amidon şi din această cauză, poate suporta pentru un timp scurt (cîteva minute), temperaturi pînă la 100°C, la care în mod obişnuit, în condiţii normale, ar fi degradată. Aceste temperaturi ridicate determină o scindare rapidă a amidonului, astfel încît, descleierea decurge într-o fracţiune a timpului necesar în mod normal. După cum s-a mai spus, protecţia enzimei de către amidon se rezumă numai la cîteva minute, astfel încît, concentraţiile de enzime trebuie neapărat menţinute mai ridicate, de cît la procedeele cunoscute.

Efectuarea tehnică a procedeului este simplă: ţesăturile se impregnează într-o cadă cu role, cu o soluţie de amilaze bacteriene. După o stoarcere 110% sînt conduse printr-un vaporizator, unde temperatura trebuie să fie cuprinsă între 95-98°C. Pentru ca ţesăturile să nu se usuce, este necesar ca reacţia să se producă într-o atmosferă suficient de umedă. Tesăturile trebuie să aibă astfel la ieşirea din vaporizator, cel puţin acelaşi grad de umiditate pe care îl au la intrare. Timpul de staţionare în vaporizator trebuie să fie aproximativ 3 minute, astfel ca viteza de trecere să fie reglată în mod corespunzător.

Wallerstein propune ca în locul vaporizatorului să se monteze o cadă cu role, în care se introduce NaCl 0,1%, precum şi antitatea corespunzătoare de enzime. Temperatura acestei flote de descleiere trebuie să fie aproape de limita de fierbere. In acest caz, clorura de sodiu are menirea de a inhiba în mare

Scanned with OKEN Scanner

măsură disocierea legăturii de amidon - amilază în apă fierbinte și de a stabiliza astfel amilazele bacteriene. Scindarea rapidă a amidonului este favorizată de faptul că acesta se găsește în stare umflată.

2.2.4. - Procedee de descleiere enzimatică

2.2.4.1. - Descleierea materialelor de bumbac

Procedeele discontinue de descleiere fulardare - înfășurare (Pad Roll) includ următoarele faze:

- fulardare (la fulard, cadă cu role, saturator) cu soluție de enzime;
- stoarcere;
- înfășurare;
- introducerea sulurilor cu țesături în camera de reacție termică;
- spălare.

In camera de reacție, descleierea se produce în două pînă la patru ore la temperatura de 60-70°C, dar la concentrații mai mari de enzime, durata poate fi redusă la o oră. Calcule de eficiență economică asupra descleierii la jiger și după procedeul fulardare - înfășurare arată substanțiale avantaje ale acestuia din urmă, chiar la metraje mici.

Procedeele continue de descleiere efectuate pe utilaje Benteler includ fazele:

- udare într-un tunel de aburire pentru umflarea amidonului ;
- îmbibarea cu soluție de enzime;
- stoarcere la 110%;
- desfășurarea reacției (fază corespunzătoare depozitării) în timp de 40 minute, pe dispozitivul de înfășurare-desfășurare continuă;
- spălare finală.

Descleieri după procedeul fulardare - aburire cu enzime bacteriale de tipul Rapidase, pot fi obținute după schema: îmbibare cu soluția de 20 g/l Rapidase; stoarcere 90%; aburire la 100°C timp de 1,5 - 2 minute; spălare la 90°C.

Cu același produs de tip Rapidase au fost obținute rezultate foarte bune prin aburire timp de 10 secunde la 130°C, pe reactorul Monforts.

In procedeele continue pot fi folosite și pipe, care

permit o depozitare de 30-40 minute, dar cu soluţii concentrate de enzime, durata depozitării poate fi redusă substanţial. Astfel, cu 10 g/l Rapidase, depozitare timp de 10 min. şi spălare la 90°C, rezultă 0,8-1,51 mg/g amidon rezidual; cu 7 g/l enzimă depozitare 10min şi spălare alcalină la 90°C, urmată de o spălare tot la 90°C, amidonul rezidual este redus la 0,18-0,7 mg/g.
O variantă interesantă constă în îmbibarea cu soluţii de 7 g/l Rapidase, a doua îmbibare cu o soluţie alcalină de 25 g/l NaOH la temperatura de 50°C, depozitare timp de o oră la 98°C; amidonul rezidual a fost de 0 - 0,09 mg/g. Soluţia alcalină de îmbibare reprezintă şi prima treaptă a procesului de albire.

2.2.4.2. - Procedee de descleiere pentru ţesăturile cu conţinut de fibre sintetice

In aceste cazuri, la alegerea unei reţete de descleiere se recomandă:

- o enzimă pentru hidrolizarea amidonului de preferat bacterială;
- clorură de sodiu pentru activarea enzimei şi mărirea termostabilităţii
- un solvent pentru îndepărtarea cerurilor;
- un emulgator pentru solvent, care poate fi în acelaşi timp şi agent de udare şi care trebuie să îndeplinească următoarele condiţii: să emulsioneze bine solventul, să nu inactiveze enzima, să nu provoace pete la vopsirea ulterioară în cazul cînd nu este complet îndepărtat.

In cazul cînd apretul conţine pe lîngă amidon şi copolimeri acrilici carboxilat, aceştia sînt îndepărtaţi în baia de spălare ulterioară, care trebuie să fie alcalină. Nu se poate realiza concomitent descleierea şi spălarea alcalină, care ar inactiva enzima.

Trebuie subliniat că chiar acrilaţii de sodiu din pelicula de încleiere pot ridica pH-ul băii de descleiere la 9-9,5 şi deci inactiva enzima. In acest sens, la stabilirea reţetei de încleiere se recomandă copolimeri acrilici care dau în soluţie un pH 8. Aceştia fiind mai flexibili sînt mai utili la încleiere.

Practic se separă operaţiile de descleiere de cele de spălare. Solventul şi emulgatorul respectiv pot fi adăugaţi în

oricare din cele două băi.

Pentru țesăturile mixte din fibre poliesterice/celofibră sau triacetat/celofibră cu urzeli încleiate cu amidon, se pot obține rezltate bune la descleiere prin folosirea unei enzime bacteriale și a unui agent de udare.Țesăturile îmbibate pe o mașină Intensiva, cu soluția de descleiere la temperatura de 70°C și grad de stoarcere 90-100% sînt tratate, în flux continuu, într-un aburitor cu presiune, timp de 45 secunde și trecute apoi prin baia de spălare ce conține un detergent; în continuare urmează clătirile la cald și rece.

2.2.5. - Descleierea chimică

Folosirea ca agenți de descleiere a unor soluții de agenți chimici, depășește obiectivele transformării amidonului în produse solubile.Aațiunea acestora constituie și o activare a proceselor ulterioare de fierbere și albire, reprezentînd în multe cazuri, căi de pregătire a acestora, sau de creiere a unor premize pentru simplificarea lor (durată mai mică, consumuri specifice reduse).

Trebuie precizat că acțiunea unor asemenea tratamente nu este ilustrată după efectul lor imediat, ci după indicii țesăturii albite, deci după fierberea și albirea propriuzisă. Din acest motiv le mai este consacrată și denumirea de „tratamente preliminare fierberii"

Degradarea chimică a amidonului poate fi realizată prin următoarele căi:

- hidroliza cu cataliză acidă;
- degradarea oxidativă.

2.2.5.1. - Hidroliza cu cataliză acidă

In acest caz, poate fi folosită soluția de acid sulfuric 5-10 g/l, în care țesătura este îmbibată la 40°C; urmează depozitare 2-6 ore. Durata de depozitare este mai mare sau mai mică, după cum temperatura de impregnare este mai mare, respectiv mai mică.

Efectul tratamentelor acide în scopul descleierii se reflectă în indicii superiori ai țesăturilor fierte, care prezintă hidrofilii superioare față de tratamentele clasice, datorită efectului deosebit al acidului, asupra conținutului de calciu și magneziu din fibre.

Scanned with OKEN Scanner

2.2.5.2 - Degradarea oxidativă a amidonului

Degradarea amidonului pînă la produse solubile, se realizează şi sub acţiunea oxidanţilor. In acest sens, pot fi folosiţi, mai mulţi agenţi chimici:

- Compuşi ai clorului, ca de pildă hipocloriţii de sodiu şi calciu, în soluţii de 1-3 g Cl/l, la temperatura de 20-25°C, cu durata de acţionare de cîteva ore, sau compuşi de tipul cloraminelor şi monoclorureii, folosiţi la 70-80°C, sau chiar la fierbere.

Practica ilustrează că aceste tratamente cu substanţe generatoare de clor activ, permit obţinerea unui efect de descleiere bun şi o scădere ulterioară a concentraţiei agentului de albire, fără afectarea suportului celulozic.
Suplimentar, lignina aflată accidental pe material este clorurată, iar solubilitatea clorligninei în soluţia ulterioară de fierbere explică faptul că după fierberea alcalină, ea dispare în cea mai mare parte.

- Bromitul de sodiu, a cărui folosire permite o serie de avantaje ca: durate scurte, posibilitatea combinării descleierii cu tratamentul alcalin, capacitate de vopsire uniformă şi mărită a ţesăturii.

Din cercetările efectuate asupra mecanismului reacţiei de oxidare cu bromit de sodiu rezultă o perfectă analogie cu cel al cloritului de sodiu. După o primă interpretare acţiunea bromitului asupra substanţelor reducătoare ca amidonul, s-ar desfăşura astfel:



$$BrO_2^- \longrightarrow Br^- + 2O$$

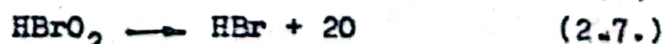
deci o reacţie analoagă ca cea dată de Hefti pentru clorit.

După alte interpretări, în soluţia apoasă, bromitul de sodiu se hidrolizează după ecuaţia:



$$NaBrO_2 \longrightarrow HBrO_2 + NaOH \qquad (2.6.)$$

In prezenţa unei substanţe reducătoare ca amidonul, oxidarea se datorează reacţiei:



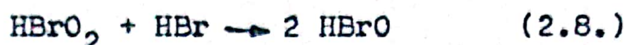
$$HBrO_2 \longrightarrow HBr + 2O \qquad (2.7.)$$

Cu formarea acidului bromhidric, pH-ul scade, creşte concentraţia ionilor de hidrogen şi deci cantitatea de acid bromos, reacţia (2.7.) este deplasată la dreapta. Alcalinizarea soluţiei

Scanned with OKEN Scanner

determină stabilizarea acesteia.

Soluţiile de bromit sînt mai nestabile de cît cele de clorit. Din interacţiunea acidului bromos cu acidul bromhidric rezultă acid hipobromos:



$$HBrO_2 + HBr \rightarrow 2\ HBrO \qquad (2.8.)$$

Din descompunerea acidului bromos poate rezulta BrO_2 foarte nestabil, din descompunerea căruia poate rezulta de asemenea oxigen şi acid hipobromos, în mediu alcalin, respectiv hipobromit.

Efectul de descleiere deosebit al bromitului trebuie atribuit deci, acţiunii combinate a acizilor bromos şi hipobromos, eventual şi descompunerii bioxidului de brom format în soluţie, în brom şi oxigen.

Degradarea amidonului se produce nu numai prin ruperea legăturilor C_1-C_4 ci şi prin oxidarea grupelor alcoolice la atomii C_2 şi C_3. Dialdehidele amidonului (rezultate la atomii C_2 şi C_3) sînt insolubile în apă, dar foarte solubile în alcalii, mediu în care legătura semiacetalică C_1-C_4 devine de asemenea sensibilă şi se rupe uşor. In acest fel se explică faptul că acţiunea bromitului trebuie desăvîrşită printr-o spălare energică.

Pentru un proces corect de descleiere este necesară o concentraţie limită de bromit, temperatura nu trebuie să fie mai mare de 30°C, iar pH-ul aproximativ 10.

Potenţialul redox într-o soluţie de bromit în prezenţa unui reducător fiind mare iar energia de activare foarte mică, se impune respectarea riguroasă a condiţiilor de lucru şi eventuala adaptare a acestora funcţie de impurităţile bumbacului şi de cantitatea de amidon.

In ceea ce priveşte influenţa bromitului asupra substratului celulozic, curba depolimerizării acestuia din urmă în funcţie de pH are aceiaşi alură ca şi la albirea cu hipoclorit, dar maximum-ul degradării creşte la un pH cu trei unităţi mai mare.

Parametrii uzuali folosiţi la descleierea cu bromit de sodiu sînt stabiliţi după cum urmează:

- concentraţia în brom activ 0,1-1g/l;
- un agent de udare pentru asigurarea pătrunderii soluţiei;

Scanned with OKEN Scanner

- volum mic al jghiabului fulardului, pentru înlocuirea rapidă a soluţiei, deoarece la o stoarcere , o parte din amidon cade în baie, reacţionează cu bromitul, micşorînd astfel concentraţia acestuia;

- temperatura obişnuită sau pînă la 50°C;

- pH-ul de la 9 în sus; cu cît pH-ul este mai mare, cu atît reacţionează mai mult bromit cu hemicelulozele, mărind consumul specific;

- durata de depozitare, la pH 10, 12-15 minute; după acest timp bromitul este transformat în bromură şi depozitarea poate fi prelungită după nevoie;

- tratamentul alcalin este absolut necesar.

Descleierea cu bromit de sodiu poate fi executată după procedeul în două trepte, sau într-o singură treaptă.

La procedeele în două trepte, ţesătura este îmbibată cu o soluţie de 0,1% brom activ, alcalinizată cu Na_2CO_3, depozitată timp de 10-15 min., după care urmează fierberea alcalină După cel de-al doilea procedeu, ţesătura este îmbibată cu soluţia care conţine 0,15-0,3% brom activ (raportat la greutatea ţesăturii) şi este alcalinizată cu NaOH, tratarea făcîndu-se la cald, în condiţiile unei aburiri şi depozitări la temperaturi de 95-96°C.

Incercări industriale au arătat posibilitatea fluxurilor continue, pentru ambele procedee,
La procedeul în două trepte depozitarea se face în pipele uzuale liniilor continue, iar la procedeul într-o singură treaptă, la folosirea de concentraţii mai mari de brom activ (4,5 g/l). In acest caz este suficientă o aburire de 45 secunde, la 102°C.

Rezultate bune au fost obţinute şi pentru descleierea articolelor mixte poliester - bumbac.

<u>- Substanţe care acţionează prin oxigen</u>, ca de pildă: persulfatul de sodiu (Eliminol), perboraţii, percarbonaţii.

De o importanţă deosebită se bucură în prezent, folosirea persulfatului de amoniu, în descleiere.
In raport cu procedeele convenţionale de descleiere, persulfatul permite realizarea în flux continuu a tratamentelor de curăţire-albire, după trei tipuri de procedee:

- descleierea şi fierberea alcalină concomitentă, urmată de albire;

- descleierea şi fierberea în două operaţii distincte, însă fără spălare intermediară;
- albirea pe ţesătură crudă, urmată de descleiere, fără spălare intermediară.

In toate cazurile, aceste procedee permit economii de apă şi energie datorită eliminării, în raport cu procedeele convenţionale, a unor faze tehnologice şi a reducerii duratei. Procedeele se adaptează bine, la toate tipurile de ţesături(bumbac 100% şi amestecuri).

2.3.-Tratamente de curăţire prin fierbere şi aburire alcalină

2.3.1. - Mecanismul curăţirii alcaline

Fibra de bumbac conţine cca. 10% impurităţi naturale, iar ţesătura poate conţine, în mod accidental, alte substanţe.

S-a stabilit că o îndepărtare aproape totală a impurităţilor(care au efecte negative asupra operaţiilor ulterioare), se poate realiza numai prin tratare alcalină la cald.
Acest efect se realizează prin acţiunea simultană a două reacţii diferite:

- Hidroxidul de sodiu produce o umflare puternică a fibrelor celulozice şi implicit, o creştere apreciabilă a suprafeţei interne, ceea ce îmbunătăţeşte proprietăţile care determină eficacitatea operaţiilor ulterioare de finisare.

De asemeni,se produc şi unele modificări structurale ale celulozei, care o facmai reactivă în operaţiile din finisare. Peretele primar este degradat, ceea ce concurează la creşterea hidrofiliei, a capacităţii de vopsire, a îmbunătăţirii sorbţiei produselor chimice auxiliare, etc.

- Impurităţile fibrei sensibile la acţiunea alcaliilor, sînt eliminate în acest proces.

In legătură cu îndepărtarea impurităţilor fibrei, se pot enumera următoarele fenomene:

- Cerurile nesaponificabile sînt dislocate şi emulsionate de săpunurile rezultate din saponificarea acizilor graşi liberi din ceruri, sub acţiunea hidroxidului de sodiu. Intr-un tratament alcalin de curăţire, bine condus, cerurile se îndepărtează într-o proporţie de 65-70%. O menţinere a unui procent rezidual de ceruri de 0,3% este necesar pentru păstra-

rea moliciunii tugeului,

- Indepărtarea substanţelor pectice se realizează prin hidrolizarea acizilor poligalacturonici, a depolimerzării treptate a acestora, acizii rezultaţi trecînd în sărurile de sodiu solubile (produsele finale de hidroliză sînt sărurile de sodiu ale acidului galacturonic şi metilat de sodiu).
Substanţele pectice sînt îndepărtate în proporţie de 100%.

- Substanţele proteice se îndepărtează deasemenea prin hidroliză, aminoacizii rezultaţi trecînd în sărurile de sodiu solubile.

- Hemicelulozele se hidrolizează şi ele formînd monozele respective (pentoze şi hexoze), care conferă însuşiri reducătoare soluţiei de tratare.

- Sărurile minerale se îndepărtează dacă soluţia de tratare conţine un dedurizant.

Un proces important este acela al îndepărtării depunerilor accidentale de lignină („puricii"). Totuşi, datorită existenţei şi a unor substanţe solubile în alcalii, precum şi a unor substanţe care se umflă în alcalii, se produce o afînare care duce la dislocarea acestora. Se creiază astfel premize pentru ca în operaţiile ulterioare de spălare şi albire să se îndepărteze total. De importanţă mare pentru acest proces de descompunere a substanţei puricilor în timpul fierberii, îl constituie tratamentele preliminare, mai cu seamă cele cu hipocloriţi.

2.3.1.1. - Influenţa factorilor în tratamentele alcaline de curăţire.

In tratamentele alcaline de curăţire a materialelor celulozice, hotărîtori sînt următorii factori: concentraţia în alcalii, temperatura, durata, concantraţia dedurizanţilor, adaosul de agenţi de udare.

- Un factor important este concentraţia soluţiei de hidroxid de sodiu.

Considerînd gradul de alb o măsură a curăţirii materialului prin extracţie alcalină, fig. 2.25. redă corelaţia lui cu concentraţia soluţiei de tratare.

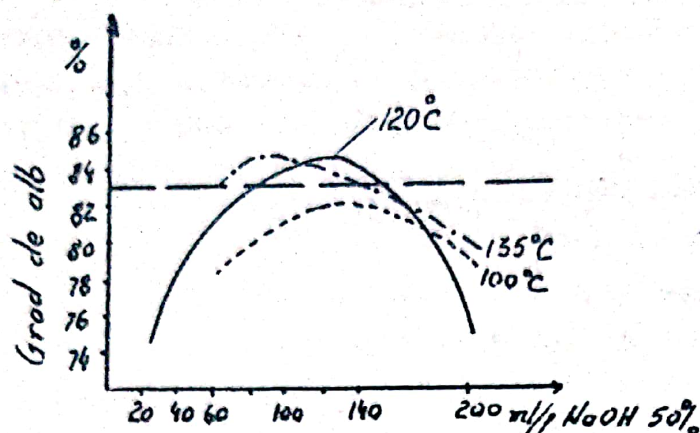


Fig. 2. 25. - Relația dintre gradul de alb și concentrația NaOH, la diferite temperaturi.

Din examinarea diagramei rezultă:

- pînă la o anumită concentrație de hidroxid de sodiu, gradul de alb variază în raport direct proporțional cu creșterea concentrației;

- există un punct critic al concentrației de NaOH, a cărui depășire provoacă îngălbenirea materialului și conform valorilor gradului mediu de polimerizare, degradarea acestuia; gradul de alb optim este deplasat odată cu creșterea temperaturii, spre concentrații de hidroxid mai mici.

- la temperaturi ridicate și sub presiune, concentrațiile optime se găsesc într-un interval mai restrîns, în comparație cu cele constatate la tratarea fără presiune, la 100°C.

-- Pentru tratamentele alcaline de curățire, temperatura s-a dovedit a fi un factor determinativ.

In figura 2.26 este ilustrată dependența gradului de alb de temperatură și durată.

Din examinarea diagramei rezultă:

- cu creșterea temperaturii crește valoarea absolută a gradului de alb;

-crescînd temperatura, același efect de curățire se realizează în cadrul unor durate din ce în ce mai reduse.

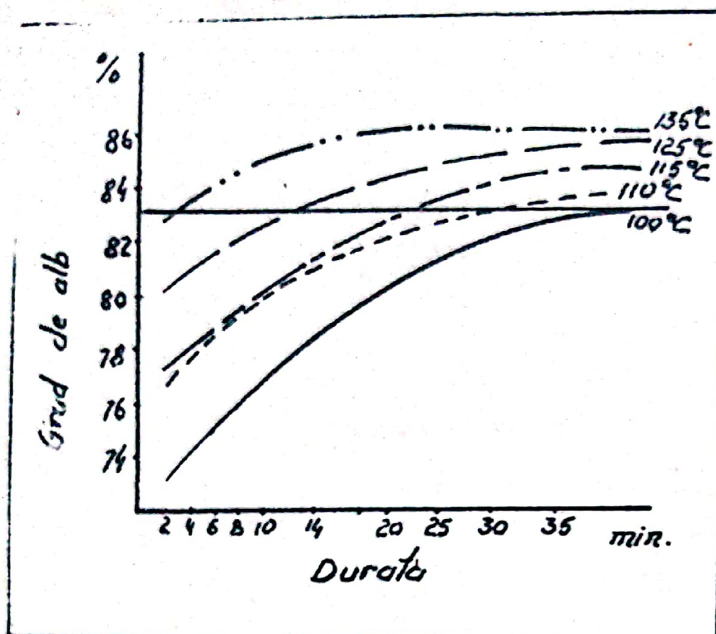


Fig. 2.26 - Relaţia dintre gradul de alb şi durata de tratare la diferite temperaturi.

Aceste concluzii sînt foarte importante pentru pregătirea materialelor din amestec de bumbac şi fibre poliesterice, unde durata mare de tratare are influenţe negative asupra integrităţii componentei sintetice.

- In direcţia influentei dedurizanţilor în tratamentele de curăţire alcalină, pot fi privite ca esenţiale lucrările lui Kirner şi Lamne.

Modul în care influenţează concentraţia de dedurizant (sarea de sodiu a acidului etilen diamino tetracetic), gradul de curăţire al materialului este ilustrat în fig. 2.27.

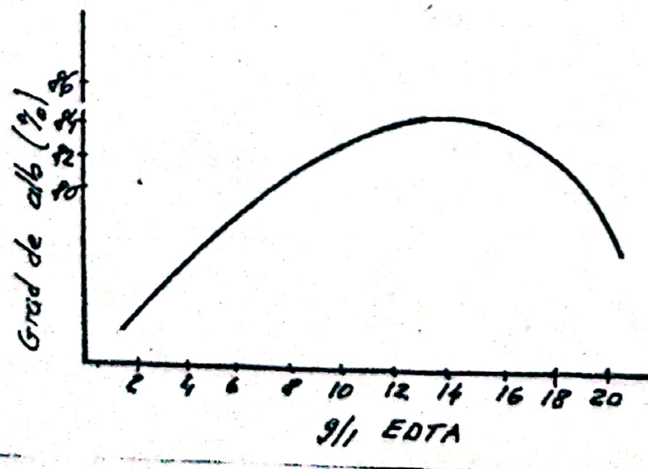


Fig. 2.27. - Dependenţa gradului de alb în funcţie de concentraţia de acid etilen diaminotetracetic)

Se remarcă că odată cu creşterea concentraţiei de dedurizant în baie, gradul de alb creşte pînă la o valoare limită. O mărire peste această valoare a cantităţii de Trilon B, nu duce la îmbunătăţirea gradului de alb.

2.3.2. - Consideraţii practice la tratamentele clasice de curăţire prin fierbere alcalină

Fierberea alcalină sub presiune reprezintă operaţia de curăţire în tehnologia clasică. Ea poate fi efectuată asupra ţesăturilor conduse în funie sau în stare lată, în autoclave, la o presiune de 2-3 atmosfere şi temperatură de 130°C Agentul de tratare este hidroxidul de sodiu în concentraţie de 8-20 g/l.

In procesul de fierbere alcalină este nevoie de o cantitate mult mai mare de NaOH de cît aceia calculată pentru procesele principale. Acest lucru este explicat pe de o parte de absorbţia hidroxidului de către celuloză şi pe de altă parte de neesitatea unui exces, care să împiedice hidroliza sărurilor de sodiu ale aminoacizilor şi acizilor galacturonici, acizii liberi putînd precipita pe materialul fibros.
Deşi înlocuirea hidroxidului de sodiu cu carbonat dă rezultate mult inferioare în fierbere, totuşi adăugarea la soluţia de hidroxid a unei cantităţi de Na_2CO_3 s-a dovedit a fi utilă în practică, îmbunătăţind efectul de curăţire. Se adaugă o parte de carbonat de sodiu la 2 şi 3 părţi hidroxid de sodiu.

In fierbere este utilă şi adăugarea unui detergent. Cel mai vechi detergent folosit la fierberea sub presiune este săpunul de colofoniu. Se pot folosi şi săpunurile obişnuite, iar în cazul apei dure este recomandabil un alcool gras sulfatat, sau în genere un detergent stabil în apă dură.

In general compuşii tensioactivi, în concentaţie de 0,5-1%, contribuie atît la o mai bună udare a materialului fibros, cît şi la însuşi procesul de curăţire. Un adaos de 0,2% sulfat de alchil la o fierbere sub presiune, a mărit gradul de alb final la 77% faţă de 72% obţinut fără detergent şi faţă de 74% cu adaos de 0,2% săpun de colofoniu. Săpunul de colofoniu s-a dovedit util şi la îndepărtarea cerurilor (0,2% ceruri reziduală cu alchil sulfatat, 0,15% ceruri cu săpun de colofoniu). Detergenţii se dovedesc utili şi în cazul petelor de ulei mineral provenite din ţesătorie.

Scanned with OKEN Scanner

Se folosesc în aceste cazuri săpunuri cu solvenţi organici.

Pentru evitarea inconvenientelor cauzate de duritatea apei şi duritatea bumbacului, se foloseşte adăugarea de produse de tipul Calgonului (hexametafosfat de sodiu), sau Trilon.

In procesul fierberii pot apare pe ţesătură pete de rugină provenite fie din ape feruginoase, fie din contactul direct al ţesăturii cu fundul sau pereţii cazanului. Pentru evitarea acestor pete, fundul cazanului are de regulă un strat de pietre, iar pereţii sînt văruiţi. In acelaşi sens este utilă adăugarea în soluţia de fierbere a silicatului de sodiu. Silicatul de sodiu contribuie însă şi la creşterea eficacităţii fierberii; silicaţii de calciu şi de magneziu ce rezultă în prezenţa durităţii apei, formează un gel hidratant, cu proprietăţi absorbante. Capacitatea de absorbţie a acestor geluri, împiedică reprecipitarea impurităţilor extrase din bumbac prin fierbere (acţiune coloid- protectoare). Practic, la o concentraţie de 5 g/l silicat de sodiu în soluţia de fierbere se constată o creştere apreciabilă a gradului de alb al ţesăturii.

O sursă de degradare a celulozei în fierberea alcalină este oxigenul atmosferic. Fie inclus în interstiţiile ţesăturii, fie dizolvat în lichidul de fierbere, el este deosebit de periculos în condiţiile alcalinităţii mediului de tratare. Este de subliniat faptul că oxigenul din aer, în mediu alcalin depolimerizează celuloza, cu formare de oxiceluloză, de aceea se impune eliminarea riguroasă a aerului din autoclavă. In linii mari aceasta se realizează prin introducerea soluţiei în autoclavă, de jos în sus.

Ca o măsură de precauţie în plus, se adaugă soluţiei de fierbere un reducător ca hidrosulfit de sodiu, rongalită, bisulfit de sodiu, etc. Cel mai folosit reducător este bisulfitul de sodiu, fiind ieftin şi eficient.

Grija pentru evitarea acţiunii aerului trebuie menţinută şi la spălarea după fierbere. Necesitatea spălării cu apă fierbinte este cunoscută sub aspectul evitării reprecipitării impurităţilor extrase din fibră, dar şi al celui de micşorare a pericolului de degradare (oxigenul atmosferic se dizolvă mult mai puţin în apă fierbinte).

Scanned with OKEN Scanner

2.3.3. -Considerații practice privitoare la tratamentele moderne de curățire alcalină, cu durate prescurtate

Progrese însemnate în realizarea procedeelor de curățire alcalină, în special în flux semicontinuu și continuu, au fost realizate prin folosirea posibilităților de îmbunătățire a proceselor de umflare, udare, dedurizare a bumbacului.

Posibilitatea executării acestor tratamente, cerute de tehnologiile de finisare continue, au putut fi introduse în practică, cu rezultate foarte bune, după realizarea următoarelor premize teoretice:

a) - o corelare optimă a factorilor determinanți: concentrație, durată, temperatură. Controlul și dirijarea acestor factori într-o linie modernă de pregătire - albire, continuă, depind exclusiv de utilajul respectiv.

b) - realizarea unei îmbibări uniforme a materialului cu soluție alcalină

c) - conducerea spălărilor ulterioare astfel încît ele să îndeplinească condițiile unei bune extracții.

a) - Figura 2.28. ilustrează interdependența factorilor concentrație, durată și temperatură, concentrația fiind considerată drept factor variabil.

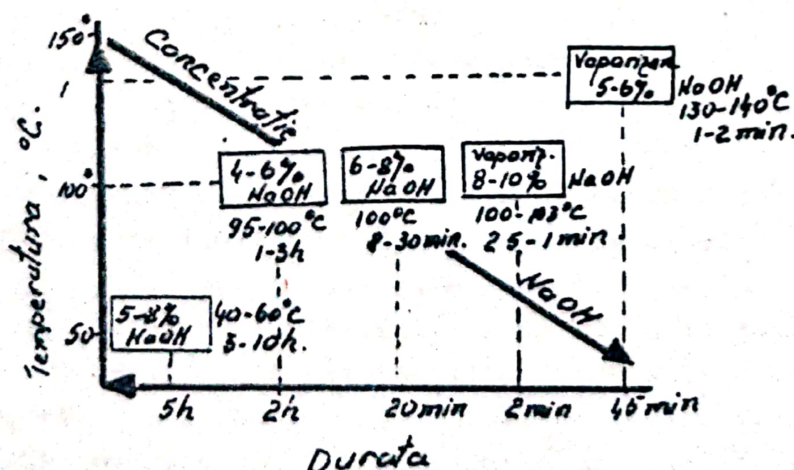


Fig. 2.28. - Interdependența factorilor în procesele de curățire alcalină.

La temperatura cea mai scăzută şi durata de reacţie cea mai mică, în mod logic, trebuie să se folosească cele mai mari concentraţii de NaOH şi în produse auxiliare. După diferitele de valori ale acestor trei factori, se pot stabili diferite procedee de curăţire.

b)- Imbibarea ţesăturii cu soluţie alcalină, poate fi realizată pe două căi şi anume:

- Imbibarea totală, procedeu ud pe ud, este actualmente forma cea mai utilizată. Se folosesc căzi cu role, în care se produce, în măsură mai mare sau mai mică, un schimb de lichid între ţesătura udă şi flotă. Acest schimb de lichid variază, pe acelaşi utilaj, de la material la material, mai cu seamă dacă se lucrează la viteze diferite. Pe lîngă acest dezavantaj mai intervine şi acela al cantităţilor mari de flotă necesare la căzile cu role. In funcţie de umiditatea iniţială a ţesăturii, lichidul de alimentare trebuie să aibă o concentraţie de auxiliari de 2 pînă la 4 ori mai mare, de cît a soluţiei iniţiale de lucru. Metoda implică un control riguros al concentraţiei băii, volumului acestuia, umidităţii ţesăturii la intrarea şi ieşirea din cadă, fără de care se pot produce inconveniente serioase. Se mai adaugă şi complicaţiile rezultate din absorbţia hidroxidului de sodiu pe bumbac.

- Imbibarea de adiţie, de asemenea procedeu ud pe ud, evită inconvenientele legate de schimbul de lichid, prin folosirea de jghiaburi în formă de V, de volum mic şi în care îmbibarea se face cu soluţie relativ concentrată, soluţia de alimentare avînd aceiaşi concentraţie ca şi cea de lucru.
Se foloseşte şi îmbibarea cu soluţie adusă numai între cilindrii de stoarcere orizontali (Zwickel). Această metodă are avantajul cantităţilor mici de lichid pierdute la terminarea operaţiei, controlul precis al adaosului de auxiliari şi uniformităţii îmbibării în toată lungimea unui tren de ţesături.

c) - Spălarea după tratarea alcalină: Pe suprafaţa şi în interiorul fibrelor rămîne după tratamentele de curăţire, o soluţie alcalină foarte viscoasă, care conţine produsele de degradare ale impurităţilor. La eliminarea lor, difuziunea are un rol preponderent şi pentru realizarea ei este necesară o bună udare, determinată de durată, timp şi de reducerea masivă a concentraţiei produselor de degradare.

S-a stabilit că într-o maşină de spălat în foaie, durata de trecere este insuficientă, ea necesitînd o compensare prin factorul temperatură. Dacă impurităţile extrase sînt în concentraţie mare pe material, prin scăderea necontrolată a temperaturii apei de spălare, aceste impurităţi se pot gelatiniza şi aglomera, împiedicînd realizarea efectului urmărit.

In cazul maşinilor de spălat în funie, durata de tratare este mai mare şi se realizează temperaturi de cca. 80°C, care au ca efect o spălare temeinică.

Cu cît se scurtează durata tratamentului alcalin şi se măreşte viteza de deplasare a materialului în agregate,cu atît mai importantă devine folosirea unui produs de udare cu rezistenţă mare faţă de electroliţi. Produsul de udare trebuie aplicat în material, în proporţie determinată şi uniform, astfel ca după fierbere să treacă în soluţia de spălare toate impurităţile degradate şi emulsionabile.

2.3.3.1. - Procedee moderne de curăţire alcalină

- Procedee cu durată mare . Aceste procedee se aplică pe instalaţii J-Box; Pad-Roll.

Modul de lucru practicat curent la aceste agregate prevede concentraţii între 4-6% NaOH, cu produsele auxiliare corespunzătoare, la temperaturi de 95-98°C cu abur saturat şi durata de reacţie de 1-3 ore pentru tratarea alcalină.

- Procedee cu depozitare la cald. In colţul din stînga al diagramei 2.28. sînt ilustrate condiţiile cînd temperatura scăzută poate fi compensată prin ridicarea concentraţiei şi duratei, respectiv la 5-8% NaOH şi la trei ore. Astfel, printr-o tratare în două trepte, se poate obţine un efect similar cu al prelucrării prin procedeul Pad-Rpll.

In concluzie, sînt necesare următoarele condiţii:

- un produs protector al fibrei şi un produs de udare, ambii rezistenţi la electroliţi şi în cantităţi suficiente;
- o bună izolare prin folii;
- maşină de impregnare cu dispozitiv de înfăşurare
- maşină de spălat cu mare eficacitate.

Din experimentarea acestei metode au reieşit următorele avantaje:

- realizarea aceluiaşi efect ca al unui agregat

complet, însă fără cameră de reacţie, folosind mai multe trepte, în cadrul întreprinderilor care nu dispun de spaţii suficiente.

- aplicarea unui procedeu combinat (depozitarea la cald jiger-apă oxigenată) în întreprinderi care nu dispun de maşini specifice pentru tratarea preliminară

- folosirea procedeului de tratare preliminară la agregatele de prelucrare în foaie, la care antrenarea continuă şi îndelungată a ţesăturii provoacă cute transversale de stoarcere.

In baza datelor teoretice şi practice se poate stabili posibilitatea scurtării duratei de tratare în condiţii obişnuite, cu abur la cca. 100°C.

- Procedee cu durata de tratare medie: Agregatele pentru cicluri cu durata medie, conform diagramei 2.28., lucrează la 100°C, cu durata de 8-30min; deci pentru obţinerea efectului dorit, este necesară mărirea concentraţiei produselor chimice, (6-9% NaOH).

Efectul obţinut este sigur şi reproductibil dacă se menţine corelaţia stabilită între durată şi concentraţie. Aşa cum s-a menţionat, inconvenientele pot surveni prin producerea cutelor. Formarea acestora poate fi prevenită prin tratarea preliminară în camera de depozitare la cald, sau prin montarea unei pipe colector de soluţie.

- Procedee rapide (Procedeul cu „şoc alcalin")

Dacă se urmăreşte reducerea duratei de tratare în condiţiile aburului la 100°C este necesară mărirea concentraţiei de NaOH peste 9-10%, completînd cu adaosul de produse auxiliare corespunzătoare.

Fig. 2.29. reprezintă schematic procedeele de tratare alcalină în funcţie de concentraţie, temperatură şi durată.

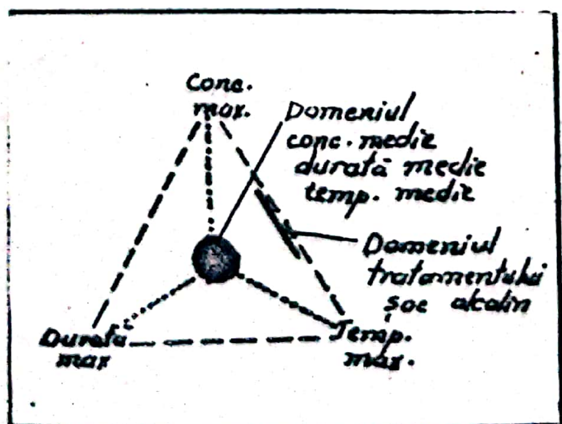


Fig. 2.29. - Clasarea tratamentelor de curăţire alcalină, în funcţie de factorii determinanţi.

Vîrfurile triunghiului reprezintă valorile maxime ale factorilor menţionaţi. Trecînd de la vîrfuri spre mijlocul triunghiului, se obţin valorile medii; spre deplasarea spre dreapta se remarcă diminuarea factorului durată, pînă la cîteva mi-minute, domeniu în carea se efectuiază tratamentul cu şoc alcalin.

Procedeul se aplică pe utilajele existente, respectiv o cadă cu role şi o maşină de spălat în lăţime.
La cada cu role, materialul este adus în stare uscată, pentru a putea absorbi substanţele chimice în concentraţia stabilită.
De aceea durata de depozitare nu va fi sub 8 secunde, iar temperatura de tratare în cadă, sub 50°C. Absorbţia flotei trebuie să fie de minimum 90-100%, iar concentraţia hidroxidului de sodiu de 9-10%.
Durata de vaporizare va fi:

- 30-70 secunde, pentru ţesăturile din bumbac/poliester, ugoare;
- 70-90 secunde, pentru ţesăturile din bumbac, descleiate;
- 90 secunde în cazul ţesăturilor grele din bumbac;
- 2,5-3 minute, la ţesăturile grele, nedescleiate.

La spălare este indicat ca cel puţin primele patru compartimente să aibă temperatura apropiată de punctul de fierbere. Celelalte compartimente vor fi încălzite la 60-70°C.

In ceea ce priveşte rezultatele obţinute, acestea pot fi concretizate astfel:

- conţinut de cenuşă scăzut, pînă la 1/5 - 1/6 din valoarea înregistrată la materialul crud;
- hidrofilia, respectiv durata de difuziune este de 1,5-3 s/cm, în cazul cînd materialul n-a fost încleiat. Dacă materialul conţine amidon, atunci hidrofilia nu este suficientă, fiind necesară şi o albire cu apă oxigenată;
- grad de polimerizare corespunzător;
- degradare avansată a cojilor lignificate.

Procedeul de tratare prin şoc alcalin se aplică atunci cînd este necesară extinderea capacităţii utilajelor de tratare în lăţime: se foloseşte în cazurile în care albirea într-o singură treaptă trebuie completată printr-o curăţire ulterioară, în scopul realizării unei capacităţi mărite de absorbţie.

Scanned with OKEN Scanner

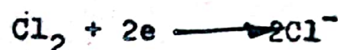
2.4. - Albirea materialelor celulozice

2.4.1. - Albirea cu hipocloriţi

Una din cele mai vechi tehnologii de finisare a produselor textile, albirea cu hipocloriţi, prezintă meritul deosebit de a fi şi pînă în prezent, procedeul cel mai ieftin.

2.4.1.1. - Mecanismul de albire cu hipoclorit de sodiu

Pentru caracterizarea soluţiilor de hipocloriţi folosiţi în procesele de albire, se foloseşte determinarea clorului activ, exprimat în g/l, înţelegîndu-se prin acesta, clorul oxidant, în sensul capacităţii de a accepta electroni:



$$Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^-$$

reprezentînd deci, cantitativ, o putere de oxidare echivalentă cu a clorului molecular (Cl_2), sau cu a unui atom de oxigen, conform:



$$HOCl \longrightarrow HCl + O \qquad (2.9.)$$

Cunoaşterea mecanismelor de reacţie are o deosebită importanţă pentru practica albirii, numai p- ceastă bază putîndu-se conduce eficient procesele tehnologice. Totuşi, în acest domeniu al albirii cu hipocloriţi, atît de larg răspîndit, interpretarea mecanismelor de reacţie, pare să nu fie definitiv stabilită.

Hipocloritul este un oxidant foarte energic, cu potenţialul redox între 1400 şi 1500 mV, respectiv valorile rH-ului între 48 şi 53.

Efectul de albire al hipocloritului de sodiu este explicat, prin una din reacţiile următoare, în urma cărora se eliberează oxigenul:



$$NaOCl \longrightarrow NaCl + O \qquad (2.10.)$$



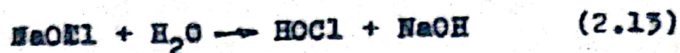
sau, $$OCl^- \longrightarrow Cl^- + O \qquad (2.11.)$$



sau, $$HOCl \longrightarrow HCl + O \qquad (2.12.)$$

Agentul de albire propriuzis, în albirea cu hipoclorit de sodiu, este însă acidul hipocloros, un acid slab, cu $K = 10^{-8}$, care se descompune cu degajare de oxigen, conform reacţiei 2.12. Acidul hipocloros în baia de albire se formează prin hidroliza

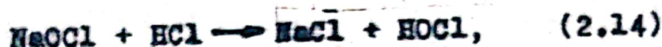
hipocloritului de sodiu:



$$NaOCl + H_2O \longrightarrow HOCl + NaOH \qquad (2.13)$$

la pH 11-11,5.

Prin adaos de acid, cantitatea de acid hipocloros creşte, conform ecuaţiei:



$$NaOCl + HCl \longrightarrow NaCl + HOCl, \qquad (2.14)$$

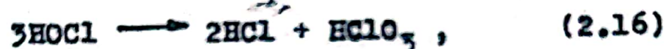
la pH 5-5,5.

La valori de pH mai mici, are loc reacţia:



$$HOCl + HCl \longrightarrow Cl_2 + H_2O \qquad (2.15)$$

In afară de reacţiile menţionate, mai are loc şi una de disproporţionare în acid clorhidric şi acid cloric, respectiv clorură şi clorat:



$$3HOCl \longrightarrow 2HCl + HClO_3 \;, \qquad (2.16)$$

la concentraţii mai mari de acid hipocloros şi la temperaturi mai mari.

Din cele afirmate, reiese faptul că compoziţia băilor de albire cu hipoclorit de sodiu se transformă, în funcţie de valorile pH-ului, conform diagramelor din figura 2.30

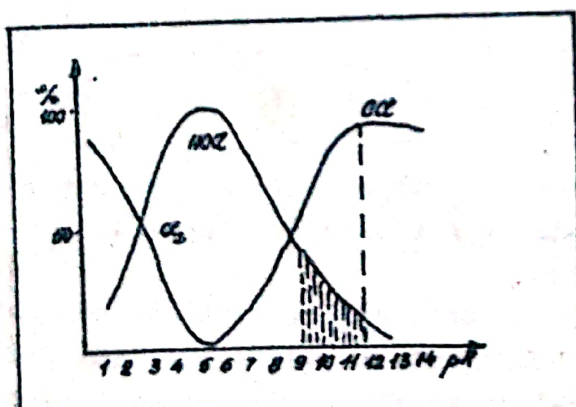


Fig. 2.30 - Influenţa pH - ului asupra compoziţiei băilor de albire cu hipoclorit de sodiu.

Alura curbelor stabilite sînt în concordanţă cu diagrama descompunerii hipocloritului în funcţie de pH, dată de Clibbens şi Ridge (figura 2.31).

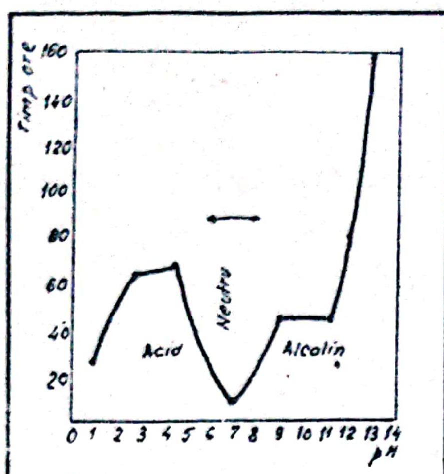


Fig. 2.31 - Timpul de descompunere a soluţiei de NaOCl, în funcţie de pH.

Conform fig.2.30, concentraţia maximă de acid hipocloros se găseşte în aceiaşi zonă de pH, în apropierea punctului neutru, în care după Clibbens şi Ridge viteza de descompunere a soluţiei de albire este maximă. De altfel, deoarece acidul hipocloros este agentul de albire, pe ordonata diagramelor lui Clibbens şi Ridge se poate înscrie în locul concentraţiei de clor activ, gradul de degradare sau rezistenţa materialului. Concentraţia mare de acid hipocloros este totdeauna echivalent cu intensitate mare de albire, degradare mare a fibrei şi rezistenţă la rupere mică.

Degradarea maximă a fibrei în zona neutră nu poate fi explicată pe altă cale de cît prin considerarea concentraţiei mari de acid hipocloros în această zonă. Paralel cu albirea, respectiv cu oxidarea însoţitorilor bumbacului, se produce şi oxidarea celulozei, care creşte în amploare cu creşterea concentraţiei de acid hipocloros.

Alte interpretări ale acţiunii hipocloritului, consideră o reacţie în lanţ de radicali liberi, implicînd radicalul liber OH., reactantul principal fiind HOCl.ClO, probabil în forma de hidroperoxid Cl_2OOH, un hidroperoxid al anhidridei acidului hipocloros Cl_2O.

Oxidarea celulozei de către hipoclorit este considerată ca nespecifică, fiind atacate preferenţial grupele alcoolice. Oxidarea se produce la C_2, C_3 sau C_6, cum şi la legătura glucozidică 1-4. In timp ce oxidanţii specifici pot pătrunde în general în toate fazele fibrei, producînd astfel o modificare a

roentgenogramei, oxidanţii nespecifici nu pătrund în zonele cristaline şi roentgenograma nu se modifică.

La toate pH-urile, cca. 40% din oxidant este consumat de grupele funcţionale ale celulozei (restul oxidează produsele secundare de reacţie). Cu creşterea pH-ului creşte numărul de grupe carboxilice şi scade cel al grupelor aldehidice şi cetonice. Explicaţia degradării maxime în zona de pH neutră (6-8), nu trebuie căutată în reacţii particulare de degradare, viteza mărită de reacţie fiind factorul esenţial.

Si alte cercetări asupra degradării celulozei în soluţii alcaline de hipoclorit, folosind analiza cromatografică a hidrolizatelor în acid sulfuric, au arătat formarea grupelor carboxilice la C_1, o rupere a inelului glucopiranozic la C_2-C_3 cu formarea de grupe carboxilice şi o oxidare dealungul catenei la C_6.

Degradarea fibrei celulozice în soluţie de hipoclorit nu se datoreşte numai potenţialului redox foarte mare al acestuia, ci şi energiei de activare mici. Datorită micei energii de activare, temperatura joasă este indispensabilă. Ridicarea temperaturii înseamnă hidroliză mărită, concentraţie mai mare de acid hipocloros, viteză de descompunere maximă şi în consecinţă, degradare maximă. Folosirea de temperaturi mai ridicate, pînă la 60°C după unele propuneri, este condiţionată de reducerea conentraţiei de acid hipocloros, prin adaos de hidroxid de sodiu.

Degradările suferite de celuloză la diferite pH-uri, sînt redate în diagramele din figurile 2.32, 2.33,2.34, în care se evidenţiază şi influenţa pH-ului asupra caracterului oxicelulozelor formate.

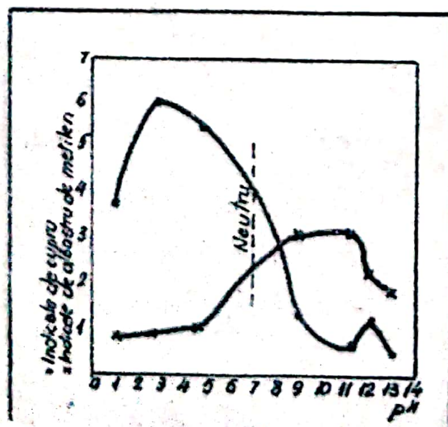


Fig. 2.32. - Influenţa pH-ului asupra indicilor celulozei.

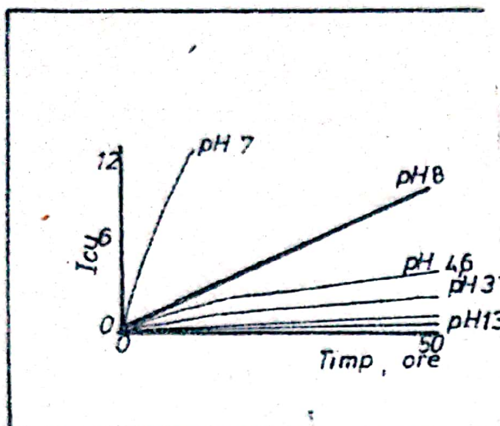


Fig. 2.33
Oxicelulozele reducătoare
(cu indici de cupru mari), se
formează în mediu acid
(pH 4,6-8)

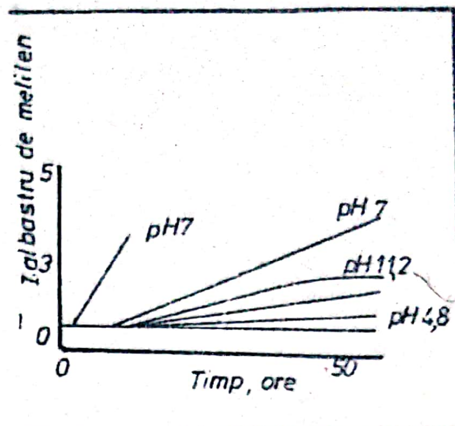


Fig. 2.34
Oxicelulozele acide,
(cu indici de metilen mari),
se formează în mediu alcalin
(pH 7-11).

Dacă se cercetează şi acţiunea soluţiilor de hipoclorit la diverse pH-uri asupra gradului de alb al materialului şi a altor indici ai materialului, rezultă valori minime ale acestora, tot în zona de pH neutru. Redăm astfel diagramele stabilite de ElOd şi Rusnack (fig. 2.35 şi 2.36).

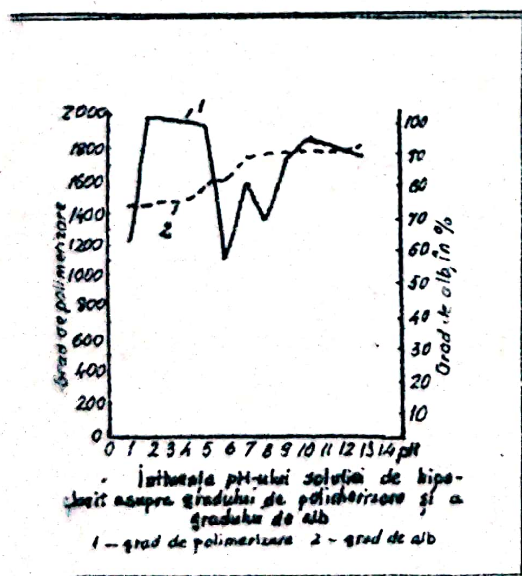


Fig. 2.35

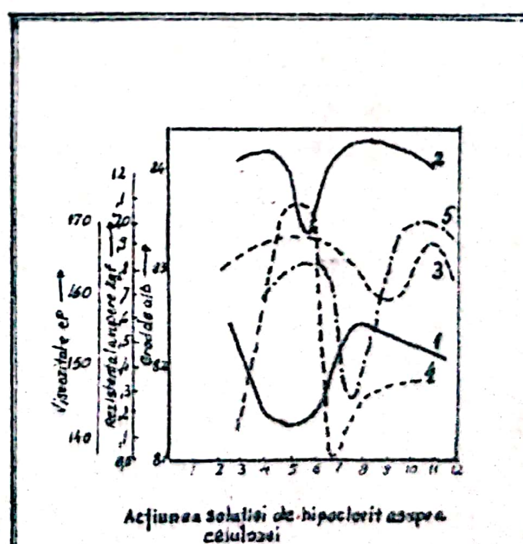


Fig. 2.36

2.4.1.2. - Factorii determinanţi în albirea cu hipocloriţi

- Influenţa pH-ului: Asigurarea unei viteze convenabile a procesului de albire, corelată cu degradarea minimă a supertului celulozic, este posibilă numai prin controlul riguros al pH-ului.

Dacă se analizează diagramele 2.35 şi 2.36, se constată că zonele de pH avantajoase din punctul de vedere al gradului de alb şi al rezistenţei materialului, sînt cele acide, pH 3-4,6 şi alcaline, pH 8,5-10.

Pentru soluţiile acide, cu pH sub 5, trebuie menţionat faptul că în aceste condiţii se eliberează şi clor elementar, nociv sănătăţii şi coroziv pentru utilaj.
Pe de altă parte, o scădere a pH-ului sub 3, determină o înlocuire a procesului principal de oxidare cu unul de clorurare, scăzînd intensitatea albirii.

Din aceste considerente, se practică albirea în zona alcalină, pH 9 - 10, chiar dacă viteza de albire este mai mică.

In albirea practică în mediu alcalin, trebuie considerat şi următorul aspect: Concentraţia de acid hipocloros rezultat din reacţia de hidroliză a hipocloritului, nu este mare. In consecinţă şi oxigenul rezultat din reacţia de descompunere a acidului hipocloros este relativ puţin, fiind consumat exclusiv pentru oxidarea pigmenţilor. Aceasta favorizează în schimb, formarea unor noi cantităţi de oxigen şi acid clorhidric, ceea ce duce la scăderea pH-ului. Există pericolul scăderii pH-ului pînă la valorile 6 - 8, cu repercursiunile respective asupra integrităţii fibrei şi a efectului de albire.
Scăderea pH-ului este favorizată şi de acţiunea bioxidului de carbon din aer.

Din aceste motive este necesară tamponarea soluţiilor de hipoclorit, fie cu carbonat de sodiu (5 - 10 g/l), care menţine pH-ul între 10 - 11, fie cu borat de sodiu (3 g/l), menţine pH-ul între 9 - 10.
Se indică şi folosirea silicatului de sodiu, cu rezultate foarte bune în ceea ce priveşte tamponarea soluţiei, degradarea minimă a fibrei, intensitatea şi stabilitatea albului obţinut.

- Influenţa temperaturii: Datorită potenţialului redox ridicat şi energiei de activare mici, la albirea cu hipo-

clorit se impune o temperatură de lucru joasă.
Mărirea temperaturii favorizează hidroliza hipocloritului și deci, creșterea concentrației de acid hipocloros, descompunerea acestuia cu viteză mai mare, facilitînd astfel degradarea celulozei, conform fig.2.37.

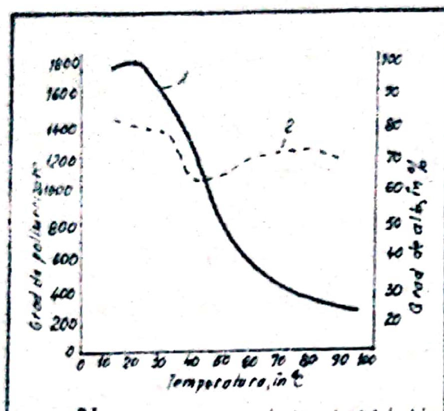


Fig. 2.37. - Influența temperaturii soluției de hipoclorit asupra gradului de alb și gradului mediu de polimerizare.

Se remarcă că la temperaturi mai mari de 25°C, gradul de polimerizare scade foarte repede. In plus, nici gradul de alb nu este favorizat de creșterea temperaturii, probabil datorită formării de clorat, inactiv în albire.

- <u>Influența concentrației</u> : Concentrația uzuală de hipoclorit folosită în procedeele clasice se situiază la valori cuprinse între 0,5 - 4 g Cl/l. Mărirea concentrației peste aceste valori acționează în favoarea creșterii cantității de acid hipocloros obținut prin hidroliză.
Apare deci pericolul deplasării pH-ului spre zona neutră (datorită cantității mărite de acid clorhidric apărute din descompunerea acidului hipocloros) și a degradării materialului celulozic.

Concentrația de hipoclorit folosit, trebuie corelată cu durata de tratare, care pentru procedeele clasice, trebuie limitată la două ore.

Totuși, s-a dovedit că se pot folosi și concentrații mult mai mari, dacă procedeul este controlat prin timp.

Intre concentrația de clor activ și timpul de albire pe de o parte și gradul mediu de polimerizare și gradul de alb pe de altă parte, se pot stabili anumite corelații. Dacă se include gradul de alb și gradul mediu de polimerizare într-un parametru „alb normal" notat cu N, sînt valabile relațiile:

$$T = N/K; \qquad K = N/T; \qquad N = T.K$$

în care T este timpul şi K concentraţia în clor activ. Dacă se stabileşte parametrul N (printr-o serie de încercări pentru fiecare articol în parte, pe baza unei concentraţii mijlocii de clor activ, de exemplu 10 g/l), se poate stabili timpul corespunzător unei concentraţii dorite.

Intr-un procedeu de fulardare - depozitare s-a găsit pentru N valoarea 150 pentru concentraţia de 10 g/l. Timpul corespunzător este deci 15 minute, care în general nu trebuie depăşit. In acest caz, la un grad de alb de 93,5% gradul mediu de polimerizare a fost de 2150. Pentru concentraţia de 50 g/l rezultă un timp, conform relaţiilor de mai sus, de 3 minute, iar materialul obţinut în aceste condiţii a arătat un grad mediu de polimerizare de 2060 şi un grad de alb de 93%, deci practic aceleaşi valori ca la albirea cu 10 g/l timp de 15 minute.

Albirea cu concentraţii mari de hipoclorit poate fi realizată şi în durate mici dacă se folosesc activatori ai hipocloritului baze heterociclice. Un produs patentat de acest gen este Ateblanc NH. O indicaţie orientativă arată că la folosirea de Ateblanc NH, timpul de albire poate fi redus cu un procent egal cu concentraţia de clor activ. Astfel, dacă la 10 G/l clor activ corespunde un timp de 15 minute, în prezenţă de Ateblanc sînt suficiente numai 13,5 minute. Pentru 50 g/l clor activ, timpul este redus de la 3 minute la 1,5 minute, în prezenţa activatorului.

Procedeul descris, cu folosirea de concentraţii mari de hipoclorit, elimină unul din principalele defecte ale procedeelor de depozitare şi anume inegalitatea cap-coadă. Se întrevăd posibilităţi interesante pentru folosirea procedeului menţionat ca primă treaptă în fluxurile hipoclorit - clorit sau hipoclorit - apă oxigenată.

Catalizatori. Prezenţa unor metale sau oxizi metalici măreşte viteza de descompunere a soluţiei de hipoclorit, şi dacă acest lucru se întîmplă în prezenţa materialului fibros, creşte viteza de albire dar în acelaşi timp celuloza poate fi puternic degradată. Astfel de catalizatori sînt: cobaltul, nichelul, cupru şi fierul. In aparatura albirii se evită aceste metale. Particolele de fier sau cupru, sau de oxizii respectivi, depuse pe materialul fibros, pot provoca pe porţiunea respectivă degradări

intense, pînă la găurire.

Activatori. O serie de substanţe ca: apa oxigenată, amoniacul, hidrazina, hidroxilamina, ureea, semicarbazide, acţionează ca activatori ai albirii. Compuşii azotaţi cu proprietăţi activatoare formează cloramine, care la rîndul lor acţionează ca substanţe oxidante.

2.4.1.3. - Tratamente finale albirii cu hipoclorit

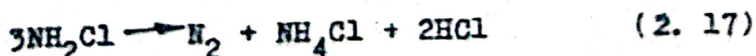
După terminarea tratamentului de albire cu hipoclorit urmează o spălare riguroasă, care trebuie să îndepărteze excesul de hipoclorit şi produsele de oxidare. Totuşi, oricît de energică ar fi această spălare, ea nu îndepărtează complet hipocloritul. Trebuie considerat şi faptul că la tratarea materialului cu o soluţie de hipoclorit, în primele secunde are loc o adsorbţie de hipoclorit, care nu acţionează ca decolorant. Hipocloritul adsorbit de fibră nu este deci descompus în timpul albirii şi nici prin spălare nu se înlătură complet.

Pentru îndepărtarea resturilor de hipoclorit, materialul spălat trebuie tratat cu o soluţie de acid sulfuric sau acid clorhidric (6-8 g/l), care descompune hipocloritul după schema cunoscută.

In tratamentul acid sînt îndepărtate şi unele pete provenite din căderea pe material - în timpul circulării acestuia - a unor picături de vapori condensaţi şi care pot conţine şi particole metalice.

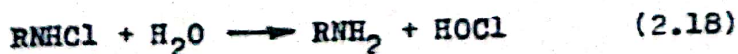
Indepărtarea hipocloritului poate fi realizată şi cu apă oxigenată.

Problema declorării nu este însă epuizată prin descompunerea resturilor de hipoclorit de pe ţesătură. In tratamentul cu hipoclorit, proteinele bumbacului neîndepărtate complet prin tratamentul alcalin, sînt transformate în acizi cloraminici. Acidularea nu îndepărtează cloraminele, ci le precipită. Ele rămîn pe materialul fibros şi la uscarea industrială sau călcarea materialelor în uzul casnic, se descompun cu degajare de acid clorhidric:



$$3NH_2Cl \longrightarrow N_2 + NH_4Cl + 2HCl \qquad (2.17)$$

Este mai probabilă însă formarea de acid hipocloros prin hidroliză:



$$RNHCl + H_2O \longrightarrow RNH_2 + HOCl \qquad (2.18)$$

iar acidul hipocloros prin descompunere, formează acidul clorhidric; pericolul este deci dublu pentru celuloză: acţiunea oxidantă a hipocloritului şi aceia hidrolitică a acidului clorhidric.

Cloraminele pot fi îndepărtate prin tratarea cu reducători ca: bisulfitul de sodiu, hidrosulfitul de sodiu, sulfiţi şi tiosulfat.

2.4.2. - Albirea cu apă oxigenată

Folosirea apei oxigenate în albirea ţesăturilor tip bumbac prezintă o serie de avantaje şi anume:

- permite procese rapide şi în consecinţă, economii;
- permite dese ori eliminarea fierberii alcaline şi realizarea tehnologiilor în flux continuu;
- creiază mai puţine probleme în legătură cu utilajele folosite, prezentînd avantajul că poate fi aplicată pe orice sistem de maşină ;
- în ceea ce priveşte produsul final, albul este mai stabil, gradul de alb mai mare, hidrofilie mai bună, menţinerea unui tuşeu mai moale şi mai pufos deosebit de apreciat la unele ţesături şi tricoturi.

Deşi apa oxigenată este mai scumpă de cît hipocloritul de sodiu, costul total al albirii care include costul celorlalţi agenţi chimici şi al mînii de lucru, nu depăşeşte pe cel al albirii tradiţionale cu hipocloriţi.
Rezultă şi economii importante de abur şi apă, aspecte deosebit de interesante.

2.4.2.1 - Mecanismul albirii cu apă oxigenată

Pînă la o anumită limită, autodescompunerea apei oxigenate este necesară pentru realizarea efectelor de albire, dar aceasta atrage după sine următoarele efecte negative:

- efect de albire insuficient sau întîrziat;
- cheltuieli datorate concentraţiei de apă oxigenată în exces;
- degradări ale materialului textil prin exces de concentraţie;
- degradări datorate unor reacţii secundare, cauzate de excesul de concentraţie;

- cheltuieli de transport ridicate, datorită consumurilor în exces.

Din cele arătate, rezultă importanţa stabilirii unei limite raţionale a autodescompunerii apei oxigenate şi a unui criteriu practic pentru diminuarea valorică a acestei limite.

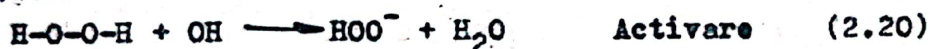
Apa oxigenată, ca agent de albire, suferă două tipuri de descompuneri:

<u>- Descompunerea heterolitică</u> Fiind supusă unui echilibru de disociere, apa oxigenată în soluţie apoasă se scindează în ioni HOO^- şi H^+, conform reacţiei 2.19., comportîndu-se ca un acid slab:



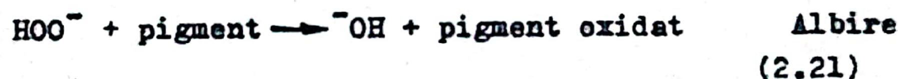
$$H_2O_2 \rightleftharpoons HOO^- + H^+ \quad \text{Disociere} \quad (2.19)$$

Dacă se adaugă alcali, se măreşte concentraţia ionilor de HOO^-:



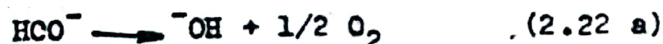
$$H{-}O{-}O{-}H + OH \longrightarrow HOO^- + H_2O \quad \text{Activare} \quad (2.20)$$

iar:



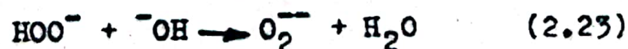
$$HOO^- + \text{pigment} \longrightarrow {}^-OH + \text{pigment oxidat} \quad \text{Albire} \quad (2.21)$$

Dacă anionul HOO^-nu are la dispoziţie o moleculă organică pentru a intra în reacţie, el se poate descompune cu formarea de oxigen; în cazul acesta se ajunge din nou la descompunerea alalină, deoarece ionii ^-OH iniţiali s-au regenerat:



$$HCO^- \longrightarrow {}^-OH + 1/2\ O_2 \quad (2.22\ a)$$

Un surplus de alcalii poate duce la scindarea celui de al doilea atom de hidrogen:



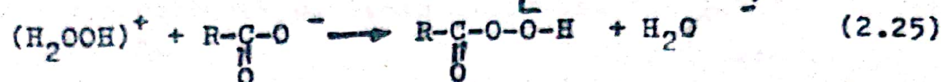
$$HOO^- + {}^-OH \longrightarrow O_2^{--} + H_2O \quad (2.23)$$

In procesul de albire în soluţii diluate, slab alcaline, este necesar să se realizeze o concentraţie mai mică a ionilor O_2^{--}, astfel ca să predomine ionii ^-OOH

Adaosul de acid creiază deasemeni, posibilitatea unor descompuneri heterociclice a apei oxigenate. Aceasta se explică şi prin acţiunea stabilizatoare a acizilor în cantităţi reduse. Adaosul acid poate determina, de asemenea, transferul unui proton. Cationul H_3O_2 format are tendinţa de a elibera un anion ^-OH, în prezenţa unei substanţe organice.

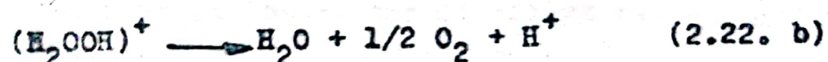


$$H - O - O - H \quad + \quad H^+ \longrightarrow \left[H - O - \overset{H}{\underset{|}{O}} - H \right]^+ \qquad (2.24)$$



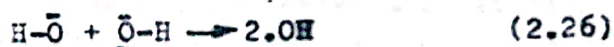
$$(H_2OOH)^+ + R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^- \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-O-H + H_2O \qquad (2.25)$$

Dacă se adaugă molecule care ar putea servi drept acceptori de ioni ^-OH, se obţin compuşi mai mult sau mai puţin stabili, sau compuşi intermediari (cum sînt peracizii), indicaţi pentru albirea în mediu acid. Fără aceşti transportori de oxigen, poate interveni din nou descompunerea în oxigen şi protoni, în care caz se obţine autodescompunerea catalitică acidă a apei oxigenate.



$$(H_2OOH)^+ \longrightarrow H_2O + 1/2\ O_2 + H^+ \qquad (2.22.\ b)$$

- <u>Descompunerea homolitică</u>: In afară de descompunerea heterociclică, foarte sensibilă la variaţiile de pH, există descompunerea homolitică, avînd ca rezultat scindarea în două grupe egale, cu formarea de radicali:



$$H-\overline{O} + \overline{O}-H \longrightarrow 2.OH \qquad (2.26)$$

Pentru a scinda apa oxigenată în radicali, este necesară depăşirea unei energii de activare de 48 Kcal/mol.
Aceasta înseamnă că descompunerea apei oxigenate numai cu ajutorul energiei calorice, are loc peste 420°C, suprimîndu-se influenţele altor factori. In practică, acest lucru nu este posibil. Folosind catalizatori, energia de activare se reduce foarte mult astfel încît, în anumite concentraţii şi condiţii, poate avea loc o descompunere violentă, chiar la temperatura ordinară.

Cunoaşterea acestor reacţii, permite stabilirea condiţiilor, care în cadrul operaţiilor de finisare, limitează reacţiile secundare şi creiază posibilitatea desfăşurării în continuare a reacţiei principale.

<u>Cinetica reacţiei de autodescompunere</u>. Pentru procesele de finisare, elementul determinant este concentraţia formei activate a apei oxigenate, din reacţia 2.19.
In condiţiile reale ale proceselor de finisare, în majoritatea cazurilor, concentraţia în soluţia de lucru a apei oxigenate este proporţională cu concentraţia formei activate.

Examinată prin prisma operaţiilor de finisare textilă,

reacţia principală de oxidare a formei activate, se caracterizează prin următorii parametrii:

- gradul de stabilizare , funcţie de timp, a echilibrului de oxidare;
- nivelul oxidării în echilibrul chimic;
- efectul oxidării după o durată de timp dată.

In prezent nu este clarificată din punct de vedere cinetic problema gradului de stabilizare funcţie de timp a efectului principal de oxidare. Se poate formula, ca o indicaţie, că viteza de reacţie este funcţie de concentraţia în soluţie a apei oxigenate.
Există impresia că nivelul de albire este atins funcţie de concentraţia apei oxigenate în echilibrul de oxidare.

2.4.2.2. - Influenţa factorilor în autodescompunerea apei oxigenate

In reacţia de descompunere a apei oxigenate, o importanţă deosebită o prezintă următorii factori: temperatura, pH-ul, durata de tratare, duritatea apei, natură şi concentraţia stabilizatorilor, natura şi concentraţia activatorilor şi catalizatorilor.

- La analiza descompunerii funcţie de timp, a rezultat o reacţie de ordinul 1, cu o anumită variaţie a constantelor de viteză, cu toate că teoretic ar fi trebuit ca această reacţie bimoleculară, să se încadreze într-o reacţie de ordinul al doilea. După Peters, descompunerea funcţie de timp este exprimată sub formă logaritmică:

$$\log \text{(părţi nedescompuse)} = \frac{KT}{2,303} \qquad (2.27)$$

După D'Ans şi Mattner, descompunerea apei oxigenate este redată printr-o ecuaţie diferenţială:

$$\frac{dCH_2O_2}{dt} = K\, f^2/f_o^2 \cdot C_{H_2O_2}, \qquad (2.28)$$

în care, f reprezintă concentraţia în cupru oxidată de apă oxigenată de 1,6 - 0,1 mg/l, iar f_o este o concentraţie în Cu arbitarar aleasă.

Cea mai comodă exprimare a cineticii descompunerii apei oxigenate este următoarea:

Se notează gradul de autodescompunere a apei oxigenate cu f_E
Pentru o soluţie care nu prezintă descompunere $f_E = 0$, iar pentru o descompunere totală, $f_E = 1$.
Astfel, factorul timp, de ordinul I, se încadrează pentru calculul numeric, în relaţia următoare:

$$f_E = - e^{-Kt} \qquad (2.29)$$

în care K este constanta de viteză a reacţiei de ordinul I, exprimată în s^{-1}, iar t durata de tratare.

Grafic, descompunerea apei oxigenate în funcţie de timp este ilustrată în fig. 2.38.

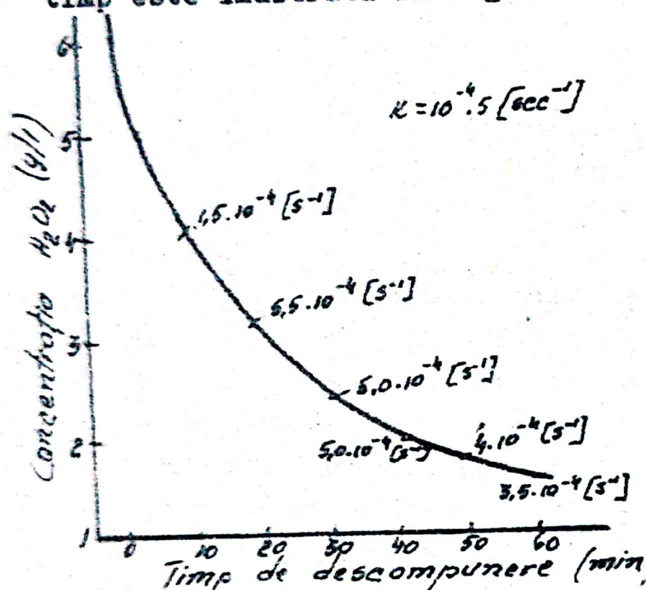


Fig. 2.38 - Descompunerea apei oxigenate, în funcţie de timp.

Pentru simplificare, în toate exprimările se foloseşte numai constanta de viteză K (în s^{-1}), drept indice caracteristic pentru autodescompunere, respectiv, pentru stabilitatea apei oxigenate. Cu cît K este mai mare, cu atît mai intensă este autodescompunerea şi mai mică stabilitatea.

-Autodescompunerea apei oxigenate este influenţată sensibil de <u>pH şi de temperatură</u>

Influenţa acestor factori este redată în fig.2.39. Reiese clar creşterea autodescompunerii, deci reducerea stabilităţii, în raport direct cu creşterea pH-ului. Nu există un punct critic, cu excepţia pH-ului 11, la temperatura de 30°C. In mediu alcalin, autodescompunerea se intensifică, odată cu creşterea temperaturii.

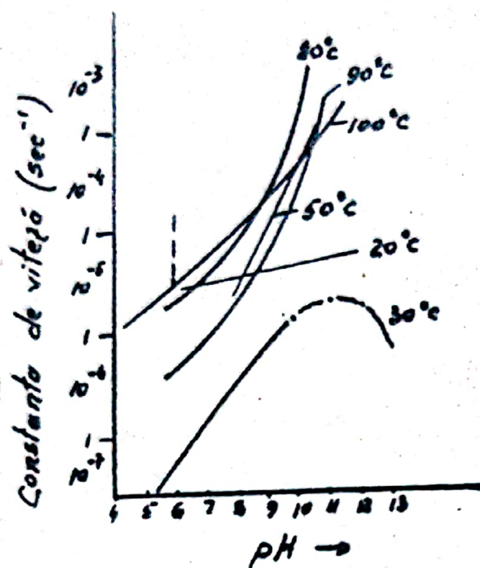


Fig. 2.39 - Autodescompunerea apei oxigenate în funcţie de pH, la diferite temperaturi.

In practica industrială se lucrează la pH-uri cuprinse între 8,5 - 11. Alcalinitatea prea mare (pH mai mare ca 12) măreşte considerabil viteza de autodescompunere a apei oxigenate şi prin degajări locale, determină degradarea celulozei.

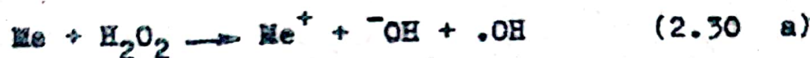
In condiţiile unei alcalinităţi corespunzătoare şi în prezenţa unui stabilizator, temperatura de 90 - 95°C nu este nocivă celulozei şi favorizează procesul de albire.

- Influenţa catalizatorilor. La albirea cu apă oxigenată, prezenţa metalelor grele poate cauza degradarea materialului textil, prin cataliza autodescompunerii apei oxigenate. Această acţiune nedorită poate fi exercitată fie de particole metalice sau oxizi, fie de către ionii de metale în soluţie. Astfel, prezenţa în soluţia de albire a 1 mg/l ioni de fier, măreşte de 10 ori viteza de autodescompunere, iar 10 mg/l ioni de fier, o măreşte de 100 ori.
O puternică acţiune catalitică o prezintă şi oxidul feric şi bioxidul de mangan.

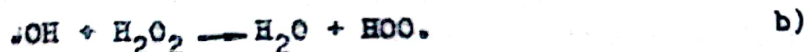
Deosebit de puternică este acţiunea amestecurilor de catalizatori. Un amestec de hidroxizi de cupru, magneziu şi fier, descompune de 100 ori mai repede apa oxigenată, de cît hidroxidul de fier singur. Acelaşi fenomen se constată şi la amestecul de crom şi cupru; în schimb, la amestecul de crom şi fier,

în soluţii concentrate de apă oxigenată, se constată o diminuare a acţiunii catalitice.
De asemeni, hidroxidul de fier coloidal acţionează diferit de cel proaspăt precipitat. Primul produs are o capacitate maximă de cataliză la pH 3-4, care scade la valori de pH mai mari, în timp ce la al doilea produs, acţiunea catalitică creşte în raport direct cu alcalinitatea.

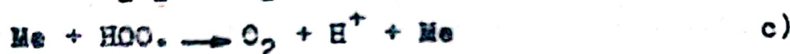
Mecanismul de acţiune al catalizatorilor poate fi explicat prin formarea lanţurilor de radicali liberi, conform teoriei Haber - Weiss. Lanţurile formate conţin şi radicali HOO., care în final duc la formarea oxigenului.
In cazul metalelor, mecanismul poate fi schematizat:



$$Me + H_2O_2 \longrightarrow Me^+ + {}^-OH + .OH \qquad (2.30\ a)$$

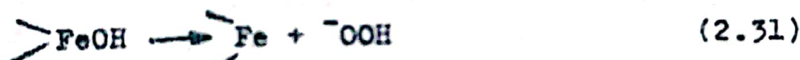


$$.OH + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HOO. \qquad b)$$



$$Me + HOO. \longrightarrow O_2 + H^+ + Me \qquad c)$$

Mecanismul catalizei prin compuşi ai oxidului de fier, după Krauss este legat de o grupă FeOH, care reacţionează cu formarea unui peroxid:



$$>FeOH \longrightarrow >Fe + {}^-OOH \qquad (2.31)$$

Formarea peroxizilor are loc în prezenţa oxizilor metalici, ca cei de vanadiu, osmiu, crom şi wolfram.

In practica albirii trebuie evitată riguros prezenţa catalizatorilor şi în unele cazuri este recomandată îndepărtarea lor de pe ţesături, printr-un tratament preliminar acid.
Din acelaşi motiv trebuie evitate şi apele feruginoase.

In seria acţiunilor catalitice, trebuie menţionată şi acţiunea de descompunere a apei oxigenate sub influenţa microorganismelor, a catalazelor care iau naştere în timpul depozitării ţesăturilor în stare udă.

- <u>Influenta stabilizatorilor</u>. Stabilizatorii sînt substanţe cu acţiune de inhibare a descompunerii apei oxigenate, alături de cea de reducere sau anulare a acţiunii catalizatorilor.
Se pot considera ca reprezentative, apa dură (18^{o}Ge) şi unele substanţe organice şi anorganice.

In figura 2.40 este ilustrată influenţa apei dure, în reglarea autodescompunerii apei oxigenate.

Scanned with OKEN Scanner

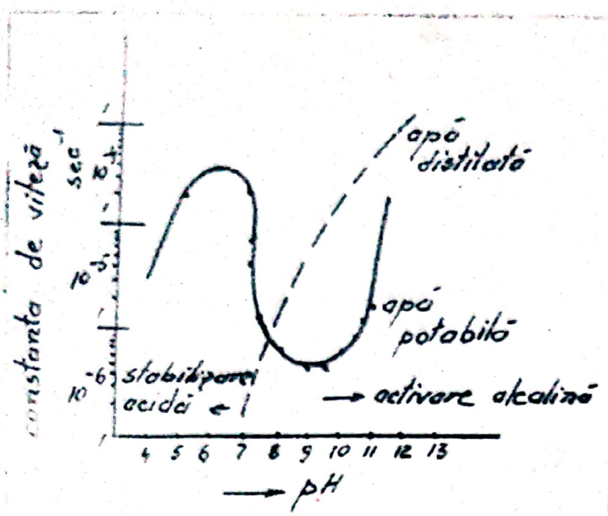


Fig.2.40 - Viteza de descompunere a apei oxigenate în apă dură, la 90°C, în funcţie de pH.

In mediu alcalin, la pH-uri cuprinse între 9 - 11, stabilitatea soluţiilor de apă oxigenată în apă dură este mai mare de cît în apă distilată; între pH 7 - 8 nu se constată diferenţe, în timp ce la pH-uri mai mici ca 6, substanţele din apă dură acţionează drept catalizatori ai autodescompunerii apei oxigenate.

Astfel se explică observaţiile, aparent contradictorii din practică:

- apa dură se foloseşte la albirea cu apă oxigenată în mediu alcalin;
- apa dură nu are influenţă la albirea în mediu neutru; deci se foloseşte;
- apa dură activează albirea cu apă oxigenată în mediu acid.

- In ceea ce priveşte sărurile de magneziu, s-a stabilit că efectul este similar calitativ celui al apei dure, adică stabilizare în mediu alcalin şi activare în mediu acid. Peste pH 10, acţiunea lor stabilizatoare este mai mică faţă de cea a apei dure; din această cauză, chiar amestecul de clorură de magneziu cu apă dură are acţiune stabilizatoare mai mică de cît apa dură singură.(fig. 2.41).

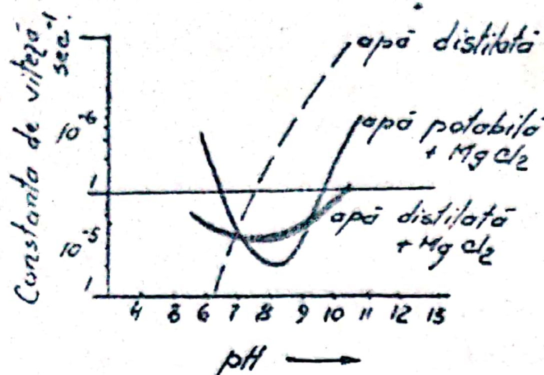


Fig. 2.41 - Viteza de descompunere a apei oxigenate, la 90°C, cu $MgCl_2$, în funcţie de pH.

Alte substanţe de natură anorganică sînt folosite ca stabilizatori, dat fiind capacitatea lor de absorbţie şi de formare a complexilor cu catalizatorii din soluţie pe de o parte şi de rupere a lanţurilor reacţiei de descompunere a apei oxigenate, legînd radicalii liberi.

Este cunoscută acţiunea de stabilizare a silicatului de sodiu, care încetează însă în condiţii extreme, cum este cazul concentraţiilor ridicate de alcali şi al temperaturilor înalte. Este de remarcat că în aceste condiţii, prezenţa silicatului de sodiu poate accelera descompunerea apei oxigenate.
Acţiunea de stabilizare a silicatului de sodiu creşte în prezenţa durităţii apei (ionilor de magneziu), conform fig.2.42.

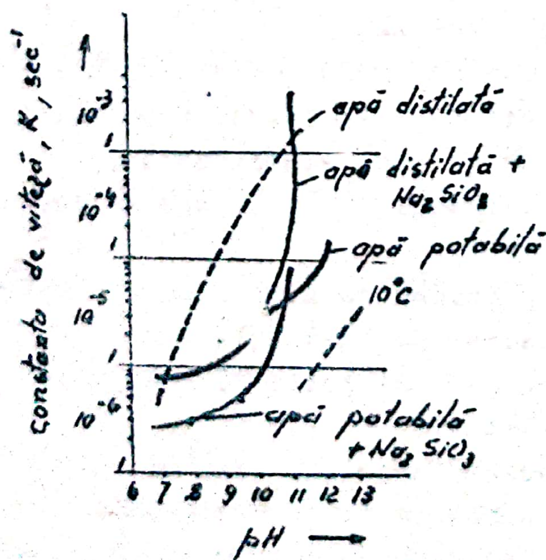


Fig. 2.42 - Viteza de descompunere a apei oxigenate, în prezenţa silicatului de sodiu.

2.4.2.3 - Procedee de albire cu apă oxigenată

- Albirea cu apă oxigenată în mediu alcalin, se referă la albirea activată cu substanţe alcaline; operaţia se bazează pe folosirea celor mai adecvate substanţe stabilizante, care să împiedice autodescompunerea peroxidului, asigurînd procesul de albire pe o durată mai lungă.

Stabilizatorul clasic, silicatul de sodiu, este considerat pentru flote puternic alcaline şi foarte scurte (M= 1:3) ca cel mai sigur. Dozarea silicatului de sodiu se face în funcţie de cantitatea de hidroxid de sodiu, considerîndu-se că pentru un gram de hidroxid de sodiu solid sînt necesari 3 ml silicat de sodiu 38°Be. In unele cazuri, la ţesături dense din fire răsucite, cantitatea de silicat este mărită pînă la 6 ml. pentru un gram de hidroxid solid. Este cunoscut faptul că silicatul de sodiu devine eficient numai în prezenţa ionilor de magneziu şi în acest sens este utilă folosirea apei dure.

Unii cercetători consideră însă că silicatul este un stabilizator mai bun de cît pirofosfatul, numai la concentraţii mici. La concentraţii mari, alcalinitatea adusă de silicat contribuie la catalizarea descompunerii peroxidului. Se subliniază că o soluţie de 1% apă oxigenată are un pH = 8. Cercetări mai noi subliniază excelenta însuşire de stabilizator a silicatului de magneziu.
Totuşi, folosirea ca stabilizatori a silicaţilor prezintă o serie de inconveniente legate de depunerea lor pe pereţii utilajelor, ca şi pe materialul textil. Depunerea de silicat pe acesta din urmă, înrăutăţeşte tuşeul.

S-au intreprins numeroase încercări de a atenua aceste defecte ale silicaţilor. In acest scop există trei posibilităţi

- înlocuirea silicaţilor cu alţi stabilizatori;
- adăugarea anumitor substanţe suport, care să împiedice precipitarea silicaţilor;
- perfecţionarea unor procedee de albire cu apă oxigenată, care să nu necesite folosirea de silicaţi.

Evitarea depunerii de silicat poate fi realizată prin considerarea mai multor factori:

Este probabil că un factor important este metoda de alimentare cu silicat şi sodă caustică în saturatorul ce conţine soluţia de apă oxigenată. Rezultate necorespunzătoare se

obţin în cazul cînd silicatul şi soda caustică sînt adăugate, în concentraţii mari, fiecare în parte. S-a observat ameliorări importante, totuşi fără completa evitare a depunerii, dacă adaosul de Na_2SiO_3 şi hidroxid în saturator, se face dintr-un rezervor ce conţine ambele produse într-o concentraţie de 5 - 8 ori mai mare de cît concentraţia respectivă din saturator. Folosirea amestecului de silicat şi hidroxid de sodiu a format obiectul unui brevet Du Pont.

Ulterior s-a mai stabilit că rezultatele sînt mai bune dacă mixtura de hidroxid de sodiu - silicat este adusă la fierbere 2 - 3 minute, cu abur direct sau indirect. Amestecul hidroxid - silicat trebuie adăugat în saturator cu minimum de diluţie sau dintr-un rezervor în care concentraţia este de 5 - 8 ori mai mare de cît în saturator.

Un al doilea factor care evită depunerea silicatului este adăugarea de ulei de ricin sulfatat în concentraţii de 0,15 - 0,25%. Se obţin rezultate foarte bune, cu privire la micşorarea coroziunii pipei, ca şi la comportarea la vopsire a ţesăturilor şi tricoturilor.

Alţi factori care contribuie la micşorarea depunerii de silicat sînt complexonii aleşi în mod corespunzător, în concentraţie de 0,07 - 0,25%, cum şi gradul de tamponare al soluţiei alcaline de apă oxigenată.

După alţi cercetători, depunerea silicatului de sodiu în pipele de albire, greu de îndepărtat, poate fi evitată prin folosirea metasilicatului de sodiu. Raportul SiO_2 : Na_2O trebuie să fie egal cu 1, pentru a se obţine efectul optim de stabilizare. Metasilicatul se obţine prin amestecarea silicatului de sodiu şi a hidroxidului de sodiu, timp de o oră la 60°C, după care, în timpul răcirii, metasilicatul cristalizează.

La albirea tricoturilor cu apă oxigenată, problema înlocuirii silicatului este mai acută, efectele depunerii acestuia pe material, fiind mai neplăcute, mai cu seamă sub aspectul tuşeului.

Se pot folosi o serie de stabilizatori organici, cu precizarea că efectul lor de stabilizare este mai bun, numai în cazul rapoartelor de flotă mari.

Stabilizatorii organici au structuri diferite ca: produse neionice de polioxietilare, produse de degradare ale prote-

inelor cu greutate moleculară mare, condensate ale acizilor grași cu albumine, complexoni, etc.
Produse comerciale utilizate ca stabilizatori sînt de exemplu cele de tipul CHT - Perstabilizator, Tubingal AKN, Perstabilizator 330.

Este interesant faptul că deși silicatul de sodiu nu anihilează acțiunea ionilor de cupru, cu amestecuri de silicat-Perstabilizator 330 s-a obținut rezultate bune chiar în prezența acestor ioni.

Albirea cu apă oxigenată în mediu alcalin, poate fi realizată fie într-o singură fază, fie în două faze.

- Posibilitatea albirii într-o singură fază este deosebit de importantă pentru tricoturi. Prin eliminarea tratamentului alcalin preliminar, tricoturile rămîn cu tușeu moale și suplu, deoarece cerurile bumbacului rămîn în mare măsură neîndepărtate. In acest fel, tricotul își păstrează elasticitatea corespunzătoare, obiectiv tot atît de important ca și acel al obținerii unui alb corespunzător. In acest sens se pot folosi albiri într-o singură fază, soluția de apă oxigenată (3 -5%), conținînd și stabilizatori organici (1%), alături de hidroxid de sodiu (1,5%).

- Pentru albirea firelor se indică un procedeu de albire într-o singură fază, în care, pentru evitarea depunerii silicatului de sodiu pe utilaj și material, acesta este înlocuit parțial prin fosfat trisodic. Baia mai conține și sulfat de magneziu și un agent de udare. Se obțin rezultate bune sub aspectul depănării firelor la care se înregistrează mai puține ruperi, iar tușeul final al tricotului, este mai moale.
Se subliniază că succesul albirii depinde de:

- ordinea de adăugare a agenților chimici trebuie să fie: sulfatul de magneziu, silicatul de sodiu, carbonatul de sodiu, agentul de udare, apa oxigenată; în acest fel se evită precipitări nedorite de hidroxizi;
- agentul de udare trebuie să nu spumeze;
- ridicarea temperaturii soluției trebuie făcută treptat, în nu mai puțin de 1,5 ore, timp în care se oprește încălzirea de două ori cîte zece minute, pentru a se permite reașezarea materialului, degajarea gazelor și evitarea formării canalelor.

Pentru majoritatea ţesăturilor tip bumbac, albirea cu apă oxigenată ca primă operaţie se aplică rar, deoarece impurităţile din bumbacul crud au o acţiune de cataliză a descompunerii peroxidului, asemănătoare urmelor de metale grele. Rezultatul este o stabilitate redusă a băilor de impregnare şi o autodescompunere a apei oxigenate pe material, cu degradarea celulozei.

Procedeele clasice, prevăd albirea cu apă oxigenată , după tratamente de curăţire alcalină.

- Albirea cu apă oxigenată în mediu acid şi neutru

La albirea cu peroxid în mediu alcalin, este necesară prezenţa stabilizatorilor. In soluţiile neutre pînă la slab acide, se realizează la început stabilizarea peroxidului, fiind necesară prezenţa unui activator.
Teoretic ar trebui să fie posibilă albirea cu apă oxigenată, fără folosire de silicaţi, cu condiţia găsirii unui activator care să declanşeze albirea în mediu acid. Acest tip de activator a fost sintetizat şi lansat în comerţ sub denumirea de „Prestogen PS" şi „Tyox".

Ca la orice proces de impregnare şi la noua metodă de albire se stabilesc anumite relaţii între temperatură şi durată. Figura 2.43 prezintă gradul de alb obţinut, în funcţie de durata de reacţie, la diferite temperaturi:

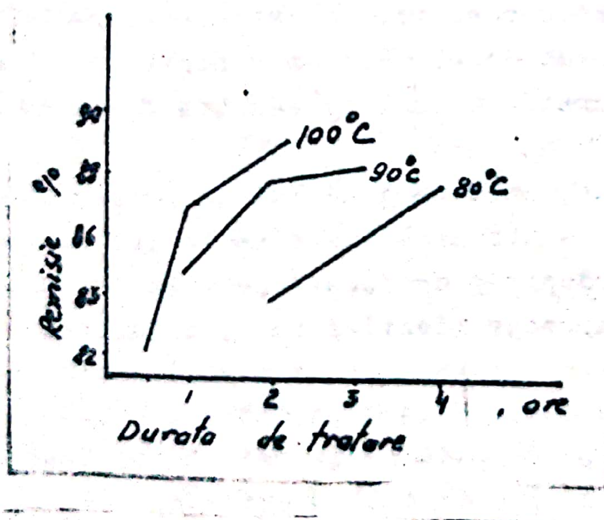


Fig. 2.43 - Efectul de albire, în funcţie de temperatură şi durata de tratare.

Datele se referă la o albire Pad-Roll, cu concentraţia constantă a peroxidului.

Scanned with OKEN Scanner

Din diagramă reiese că în limitele de temperatură între 80 - 100°C se poate obţine un grad de alb corespunzător, cu condiţia ca durata de tratare să fie cea optimă. Hotărîtor pentru fixarea raportului temperatură/durată de reacţie, pentru fiecare sistem de utilaj, este gradul de polimerizare al materialului.

Figura 2.44 indică valorile gradului de polimerizare, în funcţie de durata de reacţie şi de temperatură.

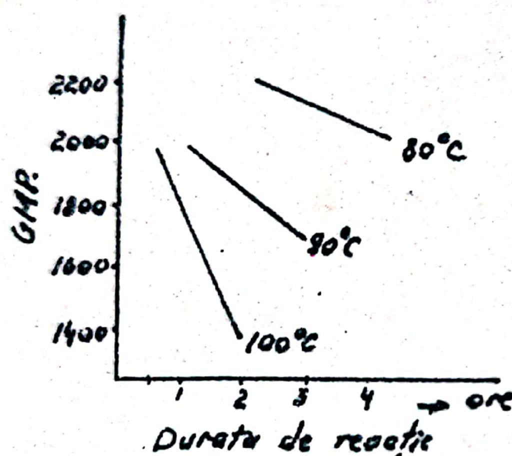


Fig. 2.44 - Degradarea materialului în albirea cu H_2O_2 în mediu acid, în funcţie de durata şi temperatura de tratare.

La 100°C se remarcă o scădere bruscă a gradului de polimerizare în funcţie de durata de reacţie. Aceasta înseamnă că la 100°C , albirea în mediu neutr-slab acid este atribuită procesului continuu de scurtă durată, timpul de reacţie fiind de maxim 60 minute.

Pe măsură ce temperatura scade, curbele gradului de polimerizare au o înclinaţie din ce în ce mai mică, ceea ce indică că valoarea acestui indice nu mai depinde de durata de reacţie.Curba corespunzătoare la 90°Ceste aproape identică cu aceea a unei albiri cu H_2O_2 în mediu alcalin, cu Na_2SiO_3 ca stabilizator. La 90°C, durata de reacţie nu trebuie să depăşească 3 ore.

Procedeul de tratare cu H_2O_2 în mediu neutru sau slab acid, poate fi aplicat pe orice tip de utilaj existent, cu raport de flotă mic sau mare, fiind indicat îndeosebi pentru albirea materialelor care conţin fire vopsite.

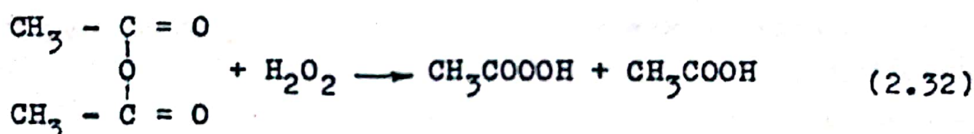
2.4.2. - Albirea cu acid peracetic

Cercetările în vederea găsirii de procedee care să menajeze cît mai mult fibra celulozică au dus la folosirea, ca agent oxidant, a acidului peracetic.

S-a dovedit, că prin albirea cu acid peracetic, în mediu slab acid, celuloza nu este degradată, gradul mediu de polimerizare nu este micşorat. Alte avantaje constau în faptul că cerurile bumbacului nu sînt îndepărtate ci transformate în compuşi hidrofili, în acest fel materialele, fapt îndeosebi important pentru tricoturi, păstrîndu-şi moleciunea corespunzătoare.
La ţesăturile cu fire vopsite cu naftoli, în culori roşii şi negre, nu se înregistrează sîngerări ca în mediu alcalin. Este eliminat şi inconvenientul depunerii pe material a silicatului de sodiu folosit ca stabilizator la albirea peroxidică în mediu alcalin.

Acidul peracetic este furnizat sub formă de soluţii de 40%, care sînt puţin folosite deoarece, sînt explozive.

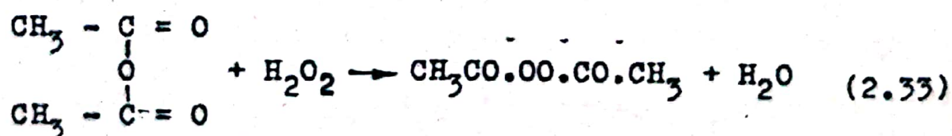
De aceea, acidul peracetic se prepară direct în secţiile de finisare, din apa oxigenată şi anhidrida acetică:



$$\begin{matrix} CH_3 - C = O \\ O \\ CH_3 - C = O \end{matrix} + H_2O_2 \longrightarrow CH_3COOOH + CH_3COOH \qquad (2.32)$$

Se pot obţine soluţii de 3% care au avantajul că la diluare cu apa nu necesită alte adaosuri pentru a se asigura o albire corectă a fibrelor celulozice.

Reglarea pH- ului, în mod corespunzător, asigură şi formarea cu precădere a acidului peracetic conform reacţiei de mai sus şi mai puţin a diacetilperoxidului, conform reacţiei:



$$\begin{matrix} CH_3 - C = O \\ O \\ CH_3 - C = O \end{matrix} + H_2O_2 \longrightarrow CH_3CO.OO.CO.CH_3 + H_2O \qquad (2.33)$$

Temperatura optimă de albire este de 60°C, la o durată de 1 - 2 ore. La temperaturi mai mari se volatilizează acidul peracetic. Se poate albi şi la temperatura şi la temperatura obişnuită cu durata de 12 - 24 ore.

Se poate obţine acelaşi grad de alb, cu o jumătate din concentraţia de oxigen activ folosită la albirea alcalină cu

apă oxigenată, deoarece acidul acestic are un potenţial de o-xidare mult mai mare. De aceea, albirea cu acid peracetic, ţinînd seama de costul mare al anhidridei acetice, nu este mai scumpă de cît cea cu apă oxigenată.

Se pot obţine albiri corespunzătoare pentru ţesături de bumbaccare au fost în prealabil fierte în autoclavă, sau fără fierbere, în două operaţii de albire. Impurităţile vegetale se îndepărtează tot aşa de bine ca şi la albirea alcalină, tonul de alb este uşor gri faţă de cel gălbui rezultat din albirea alcalină. Procedeul se pretează bine şi la albirea materialelor din celuloză regenerată.

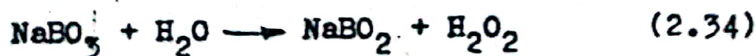
In ciuda avantajelor evidente, există unele dezavantaje de principiu, care nu pot fi înlăturate nici prin măsuri speciale:

- pregătirea băilor de albire este complicată şi costisitoare;
- pericol de explozie, din cauza diacetilperoxidului;
- miros foarte puternic, prin evaporarea acidului peracetic;
- baia de albire este foarte sensibilă la temperatură şi cataliză.

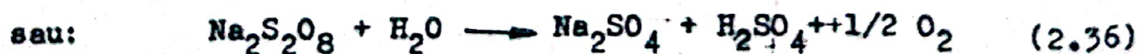
- Albirea cu alte substanţe cu structură peroxidică.

Perboraţii , persulfaţii, percarbonaţii, sînt rare ori folosite pentru albirea bumbacului. Acţiunea lor oxidantă este folosită mai frecvent în descleiere, în oxidarea vopsirilor cu coloranţi de cadă.

Acţiunea de albire se datoreşte descompunerii acestor substanţe pînă la apă oxigenată sau oxigen, conform reacţiilor:


$$NaBO_3 + H_2O \longrightarrow NaBO_2 + H_2O_2 \qquad (2.34)$$


$$K_2C_2O_6 + 2H_2O \longrightarrow 2KHCO_3 + H_2O_2 \qquad (2.35)$$


sau: $$Na_2S_2O_8 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 1/2\ O_2 \qquad (2.36)$$


$$K_2C_2O_6 \longrightarrow K_2CO_3 + CO_2 + 1/2\ O_2 \qquad (2.37)$$

Reacţiile de descompunere sînt favorizate de catalizatori ca mangan, cupru şi de ridicarea temperaturii.

Scanned with OKEN Scanner

2.4.3. - Albirea cu cloriți

Cloritul de sodiu, sub denumirea de „Textonă" a fost folosit pentru prima dată ca agent de albire în 1939, de firma americană „Mathieson Alkali Works". Folosirea luli prezintă astăzi un interes deosebit în finisarea textilă, datorită efectului foarte bun de albire, grad de alb și viteză de albire, cum și acțiunii oxidante selective, care permite menajarea la maximum a fibrei.

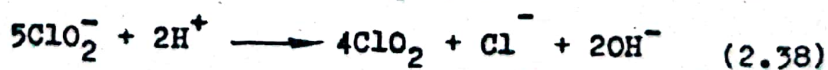
Albirea cu clorit poate fi aplicată tuturor materialelor din fibre celulozice sau amestecurilor din fibre celulozice și fibre sintetice.

Țesăturile din bumbac albite cu clorit păstrează o suplețe mai accentuată și un tușeu mai moale de cît acelea albite prin alte procedee. Aceasta se datorește în primul rînd faptului că în cazul albirii cu clorit, în condiții controlate, nu se formează oxiceluloză.

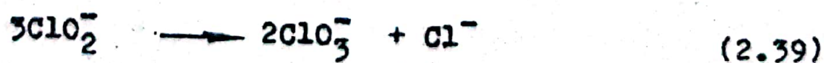
Cloritul de sodiu se prezintă în comerț, fie sub forma anhidră, $NaClO_2$, deosebit de stabilă la depozitare, fie cristalizat cu trei molecule de apă, puțin higroscopică.
Produsele comerciale conțin pînă la 80% clorit de sodiu, dau soluții stabile la pH 10. Cu scăderea pH-ului și creșterea temperaturii, soluția capătă tenta galben-verzuie, datorită formării ClO_2, NaCl și $NaClO_3$.
Soluțiile acide, sau capabile de a dezvolta mediu acid sînt utilizate în albirea textilelor.

2.4.3.1. - Mecanismul de reacție

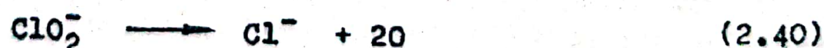
Studiindu-se compoziția soluțiilor de clorit de sodiu în zona de pH 1,6 - 5, la temperaturi cuprinse între 40 - 80°C, în prezența și în absența bumbacului, s-au identificat produsele de descompunere, conform reacțiilor:



$$5ClO_2^- + 2H^+ \longrightarrow 4ClO_2 + Cl^- + 2OH^- \qquad (2.38)$$



$$3ClO_2^- \longrightarrow 2ClO_3^- + Cl^- \qquad (2.39)$$



$$ClO_2^- \longrightarrow Cl^- + 2O \qquad (2.40)$$

Contribuția fiecărei dintre aceste reacții la reacția totală de descompunere a cloritului, este ilustrată în figura 2.45.

Scanned with OKEN Scanner

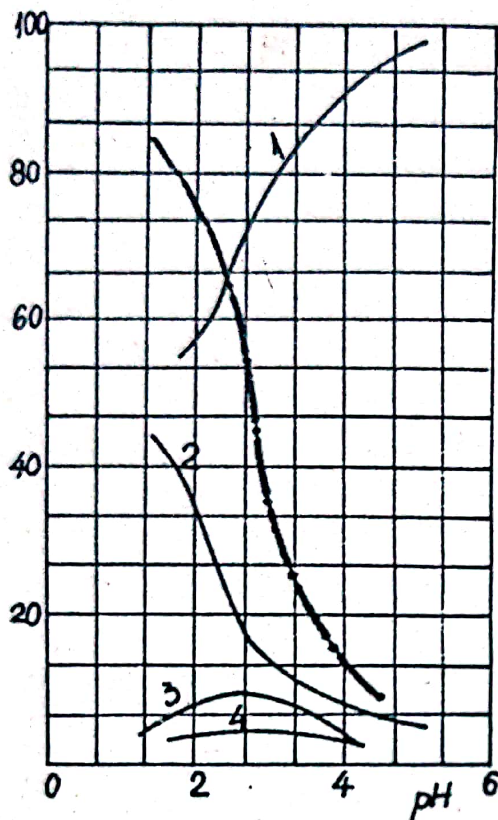


Fig. 2.45 - Reacţia soluţiei de clorit, în funcţie de pH
(1) - reacţia 2.38 în absenţa şi în prezenţa bumbacului;
(2) - reacţia 2.39, în absenţa şi în prezenţa bumbacului;
(3) - reacţia 2.40, în absenţa bumbacului;
(4) - reacţia 2.40 în prezenţa bumbacului.

Acţiunea de albire se poate atribui reacţiei 2.38, deci bioxidului de clor, deşi reacţia aceasta pierde din amploare, la scăderea pH - ului.

Datorită faptului că degajarea oxigenului pierde din amploare în prezenţa bumbacului, (ceea ce dovedeşte o reacţie a acestuia cu suportul textil, demonstrează şi participarea acestuia în acţiunea de albire.

Alţi cercetători au demonstrat că ionul ClO_2^-, sau o specie activă derivată din el, este mai curînd agentul efectiv de albire.

Studiindu-se compoziţia băilor de albire cu clorit de sodiu în funcţie de pH, s-a găsit aceleaşi aluri ca şi la băile de hipoclorit de sodiu, numai că diagramele sînt deplasate cu 3 unităţi la stînga (fig. 2.46)

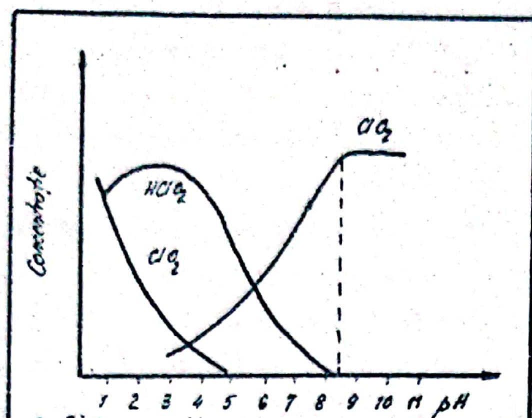
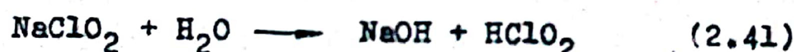


Fig. 2.46 - Compoziţia băilor de albire cu clorit, la diferite pH - uri.

Conform diagramelor de mai sus, acţiunea de albire are loc în zona de pH 3 - 3,5, acolo unde se găsesc cantităţi maxime de acid hipocloros; soluţia de clorit este inactivă la pH 8,5, unde se găsesc cantităţi maxime de ioni ClO_2^-.

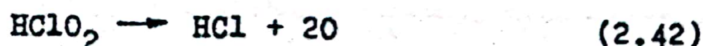
Cercetări mai noi au dus la concluzia că agentul de albire efectiv este acidul cloros, care rezultă din hidroliza cloritului:



$$NaClO_2 + H_2O \longrightarrow NaOH + HClO_2 \qquad (2.41)$$

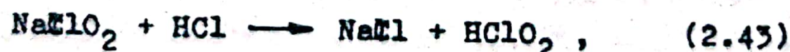
Alcalinitatea soluţiei în urma acestei reacţii este mult mai mică de cît cea a soluţiei de hipoclorit, deoarece acidul cloros este un acid mult mai tare, cu constanta de disociere de mărimea 10^{-2}. Punctul de echivalenţă al reacţiei este la pH = 8,5.

Acidul cloros rezultat albeşte conform reacţiei:



$$HClO_2 \longrightarrow HCl + 2O \qquad (2.42)$$

Din reacţia 2.41 se observă că adaosul de hidroxid deplasează echilibrul la stînga iar cel de acid, dimpotrivă, la dreapta. La cantităţi echimoleculare de clorit şi acid clorhidric, rezultă:



$$NaClO_2 + HCl \longrightarrow NaCl + HClO_2 \;, \qquad (2.43)$$

soluţia rezultată prezentînd un pH de 2,5 - 3, la care apare şi bioxidul de clor cum şi acidul cloric, în conformitate cu interpretările anterioare.

In favoarea considerării acidului cloros ca agent de albire, pledează şi următorul argument:un compus nedisociat, în conformitate cu teoriile moderne ale chimiei organice, are

Scanned with OKEN Scanner

întotdeauna mai puţine structuri mezomere sau structuri limită, de cît formele disociate. Mai puţine structuri mezomere conduce la energie de mezomerie mai mică şi deci stabilitate mai mică. Deci acidul cloros este mai nestabil şi cedează oxigenul său mai repede de cît ionul clorit.

Pentru explicarea faptului că cloritul nu degradează celuloza (dacă aceasta nu a suferit în prealabil nici o altă acţiune de oxidare), s-a determinat potenţialul de oxidare al acestuia, comparativ cu al altor agenţi de albire, şi s-a comparat cu potenţialul standard al ionuli de hidrogen, considerat zero (Fig. 2.47).

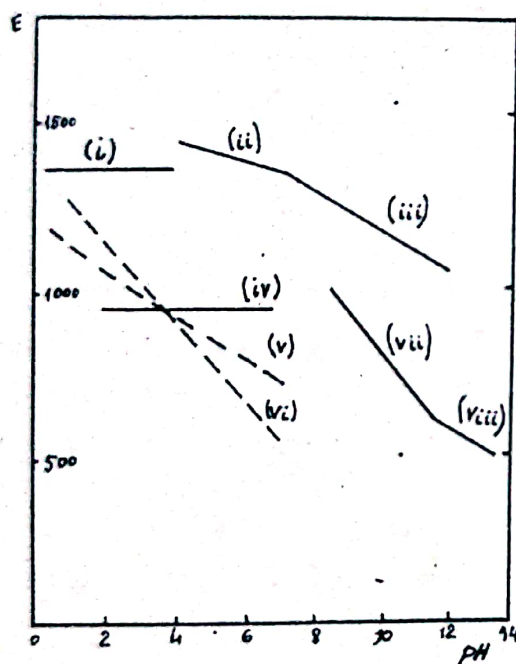


Fig. 2.47 - Potenţiale de oxidare pentru hipoclorit, clorit şi apă oxigenată, în funcţie de pH.

Sisteme:
I Cl_2/Cl^-
II $HOCl/Cl^-$
III ClO^-/Cl^-
IV ClO_2/ClO_2^-
V ClO_3^-/ClO_2^-
VI ClO_3^-/ClO_2
VII O_2^{--}/H_2O_2
VIII O_2^{--}/HO_2^-

Deci, în mediu acid, cloritul este un oxidant mai puternic de cît hipocloritul în mediu alcalin. Celuloza tratată cu o soluţie de clorit în concentraţie de 25 ori mai mare de cît cea industrială, la 60°C, pH 5, timp de 3 ore, nu este degradată, în timp ce, la o concentraţie triplă de hipoclorit faţă de cea industrială, timp de o oră, ea prezintă o scădere a gradului mediu de polimerizare, pînă la 800.

2.4.3.2. - Factori determinanţi în albirea cu clorit

- Influenţa pH-ului: In mod obişnuit, albirea cu clorit se realizează la temperaturi între 70-90°C şi la pH între 3 şi 4,5. Cu cît pH-ul este mai mic şi temperatura mai mare, creşte şi viteza de albire, dar în acelaşi timp creşte şi coroziunea utilajului, cum şi degajarea de bioxid de clor.

Factorul cel mai sensibil este pH-ul, deoarece la micşorarea acestuia cu o unitate, creşterea vitezei de reacţie este mai mare de cît la mărirea temperaturii cu 20°C. Este necesară deci, o deosebită atenţie la reglarea pH-ului.

pH-ul soluţiei de albire influenţează şi coieficientul de utilizare al cloritului. Astfel, cu o soluţie de clorit tamponată la pH 2,6, utilizarea cloritului a fost de 63%, în timp ce la pH 7, coieficientul de utilizare a crescut la 93. Bineînţeles, că viteza de reacţie în ultimul caz a fost mult mai mică.

In practică, condiţiile de pH trebuie alese în funcţie de condiţiile concrete locale. De exemplu, un grad de alb maxim poate fi obţinut la un pH 5,5 cu o durată de aburire de 3 ore. Se poate reduce aburirea la 45 minute, la un pH mai mic şi cu un consum de clorit mai mare.

pH-ul soluţiei de albire este influenţat şi de impurităţile bumbacului. Dacă bumbacul nefiert, cu reacţie neutră, este îmbibat cu o soluţie de 2% clorit, care dă un pH 11, datorită reacţiilor impurităţilor necelulozice cu cloritul şi substanţele alcaline,care stabilizează cloritul comercial, rezultă compuşi acizi, care micşorează pH-ul. Acesta din urmă poate scade la valori între 4,5 - 6, funcţie de imurităţile bumbacului şi de concentraţia în alcali a bumbacului comercial. Influenţa impurităţilor bumbacului este dovedită şi de faptul că viteza de descompunere a cloritului este mai mare la bumbacul nefiert, de cît la α-celuloză obţinută din acelaşi bumbac.

Albirea cu clorit de sodiu este considerată ca fiind cea mai scumpă, dar cea mai puţin periculoasă pentru celuloza bumbacului, dar acest lucru este adevărat, numai dacă se respectă o corelaţie optimă a pH-ului cu ceilalţi parametri ai procesului tehnologic.

Scanned with OKEN Scanner

Influenţa activatorilor:Un factor important în albirea cu clorit de sodiu este viteza de cădere a pH-ului, cum şi pH-ul final atins.

Substanţele care măresc viteza de cădere a pH-ului, sau micşorează pH-ul final sînt activatorii. Aceştia pot fi de două feluri:

- actvatori care reacţionează cu cloritul ;
- activatori care sînt numai hidrolizaţi, cu eliberare de acid şi într-o anumită măsură şi de bioxid de clor.

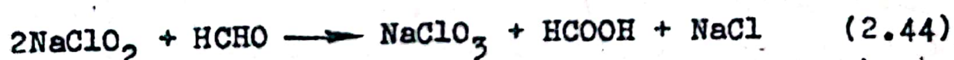
Cei mai mulţi activatori sînt eficienţi la temperaturi ridicate.

Alegerea activatorului depinde de bumbacul ce urmează a fi albit şi de tratamentele sale anterioare, de temperatura de albire, de durata disponibilă, de tipul de utilaj şi de materialul din care este construit, cum şi de posibilităţile existente pentru împiedicarea degajării bioxidului de clor.

A. -Activatori care reacţionează cu cloritul:

Metodele mai vechi, de folosire pentru actvarea soluţiilor de clorit, a acizilor acetic, formic, au fost înlocuite prin altele, în care producerea de acid se face în soluţia de albire, lent, putîndu-se pleca de la soluţii iniţiale neutre sau slab alcaline.

- Astfel, o serie de metode dolosesc adaosul de formol care oxidat de clorit generează acid formic:



$$2NaClO_2 + HCHO \longrightarrow NaClO_3 + HCOOH + NaCl \qquad (2.44)$$

Ecuaţia de mai sus nu arată producerea intermediară de ClO_2 şi prezice o pierdere mult mai mare de clorit prin formare de clorat, de cît s-a observat în realitate.

Acidul formic format după ecuaţia de mai sus neutralizează excesul de alcalii, permite reacţia acidului cloros cu substanţele colorante din bumbac, cum şi degajarea debioxid de clor. Degajarea de bioxid de clor pare să aibă rolul de iniţiere a albirii. Ea începe după o perioadă de inducţie cînd pH-ul scade la 10 şi continuă pînă la pH-ul între 4 şi 5; cînd încetează, viteza de albire devine mică. Perioada de inducţie nu apare în absenţa carbonatului de sodiu, sistemul fiind nestabil. Prin modificarea raportului clorit/carbonat, se poate obţine o serie întreagă de activităţi şi stabilităţi. Experienţele practice au arătat că mărirea cantităţii de formol, nu îmbunătăţeşte apre-

ciabil albirea şi soluţia de fulardare devine mai puţin stabilă.

Sistemele activate cu formol prezintă şi un inconvenient, prin faptul că materialul fulardat şi depozitat, mai conţine bioxid de clor nereacţionat, periculos la manipulare pentru spălare şi vopsire. Sînt necesare ventilaţii corespunzătoare în atelierele respective.

- S-a observat că procesul de albire este mai uşor de controlat prin folosirea în locul formolului a hexametilentetraminei. Pentru formarea acidului formic din hexametilentetramină, este necesară o temperatură mai mare de 50°C

Activarea cu formol sau hexametilentetramină prezintă inconvenientul unui consum mare de clorit, consumat pentru oxidarea auxiliarului. Acest dezavantaj rămîne şi la folosirea în loc de formol a amidelor acizilor organici.

- Alţi activatori de acest tip sînt derivaţii acidului monocloracetic sau amidelor acestuia. O soluţie de clorit, plus monocloracetat de sodiu este stabilă la 20°C, începe să fie activă la 70°C şi la 100°C dă o albire excelentă, fără degajări sensibile de bioxid de clor. pH-ul iniţial este 8 -9, iar în timpul depozitării scade, astfel încît, apa de spălare finală are pH-ul 4,8.

- O altă cale de îmbunătăţire a acţiunii formolului constă în folosirea acestuia împreună cu hidrazide ale unor acizi organici ca acetic, formic, glicolic, citric sau adipic. Formolul reacţionează repede cu hidrazidele, cu formarea de produse incolore, solubile în apă, de compoziţie necunoscută, care modifică favorabil acţiunea de albire.

- Pentru fulardarea la cald, în sisteme tamponate, se recomandă activatori ca trietanolamina sau perdisulfaţi.

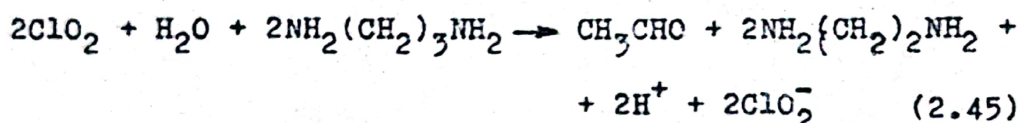
Permono- şi perdisulfaţii provoacă însă şi degajare de ClO_2, la valori mari de pH. Astfel, perdisulfatul de amoniu eliberează bioxid de clor dintr-o soluţie concentrată, rece, de clorit, cu o viteză similară cu cea observată prin activarea cu aceiaşi concentraţie molară de formol, dar fără perioada de inducţie. Nu este deci necesară stabilizarea cu carbonat de sodiu ca la folosirea formolului.

- Folosirea ca activator a permanganatului de potasiu este dificilă din cauza depozitării sărurilor de mangan. Acest inconvenient poate fi însă înlăturat prin folosirea de substanţe

cu acţiune coloid protectoare, de exemplu carboximetil-celuloza (Celofass B-300). In prezenţă de permanganat stabilitatea băii de fulardare poate fi controlată simplu, prin adaosuri de carbonat de sodiu şi variază de la o oră la 20°C, la 8 ore, în aceiaşi serie de concentraţii, ceea ce permite o oarecare compensare pentru variaţiile sezoniere de temperatură.

Substanţele menţionate mai sus reacţionează cu cloritul, în condiţii alcaline, generînd acizi şi în unele cazuri bioxid de clor. Formarea bioxidului de clor se datoreşte reacţiei dintre clorit cu generare de acid şi, descompunerii directe a cloritului, sub influenţa acidulării treptate a mediului.

- Alţi activatori, ca diaminele, reacţionează conform reacţiei:



$$2ClO_2 + H_2O + 2NH_2(CH_2)_3NH_2 \rightarrow CH_3CHO + 2NH_2(CH_2)_2NH_2 + 2H^+ + 2ClO_2^- \qquad (2.45)$$

acetaldehida se oxidează mai departe formînd acid formic şi probabil şi bioxid de clor.

B. - Activatori care nu reacţionează cu cloritul sînt de exemplu: sulfatul de amoniu, etiltartratul, sarea alcalină a acidului monocloracetic sau amida acestuia.

Soluţia de fulardare care conţine aceşti activatori are reacţie alcalină şi este inactivă. Numai după încălzirea materialului fulardat, pH-ul scade, declanşîndu-se treptat procesul de albire. Practic nu se degajă bioxid de clor.

- Influenţa concentraţiei: Sub acest aspect există deosebiri evidente între albirea în flotă lungă şi cea prin fulardare.

- La albirea în flotă lungă, a fost studiată influenţa concentraţiei pentru o serie de la 1 - 10 g/l clorit, la temperatura de 85°C, timp de 1,5 ore, în prezenţa unui agent de udare, unui activator (o amidă alifatică, produs comercial - Axil C) la pH 3,8 obţinut cu acid formic, soluţia fiind tamponată cu pirofosfat tetrasodic. Gradul mediu de polimerizare şi factorul de degradare n-au arătat modificări importante nici la 4 g/l, dar la concentraţii mai mari, au apărut uşoare degradări (gradul de polimerizare a scăzut, pentru 10 G/l la 1710 faţă de 2360 pentru 1 g/l, iar factorul de degradare a crescut de la 0,45 faţă de 0,1.

Scanned with OKEN Scanner

- Altfel se prezintă însă influenţa concentraţiei la procedeele de îmbibare. In acest caz, studiul influenţei concentraţiilor a cuprins o serie de la 10 la 60 g/l, albirea fiind efectuată în trei variante: fără activare; activare cu acid acetic, pH 4; activare cu Axil C. Pentru fiecare variantă s-a studiat şi influenţa temperaturii şi duratei şi anume: albire timp de 4 ore la 70°C; albire o oră la 100°C; albire o oră la 105°C. S-a observat că degradarea poate apare chiar la dublarea concentraţiei iniţiale de 10 g/l clorit. Amploarea degradării este însă funcţie şi de temperatură. Astfel la 70°C, chiar la 60 g/l clorit, care reprezintă de fapt o supradozare de 300% faţă de concentraţiile uzuale, nu s-a înregistrat nici o degradare. Temperaturi de 100 şi 105°C provoacă însă, chiar la supradozări de 50 - 100%, scăderi remarcabile ale gradului mediu de polimerizare.

Influenţa concentraţiei de clorit asupra substratului celulozic depinde şi de metoda de activare a soluţiei. Scăderea gradului de polimerizare şi creşterea factorului de degradare la creşterea concentraţiei şi temperaturii, au fost cele mai mari în varianta fără activare. Mult mai mici au fost degradările la activarea cu acidul acetic sau cu amida alifatică (generatoare de acid la încălzire). Acest fapt trebuie pus în legătură cu diferitele moduri de descompunere a cloritului sub influenţa diverselor metode de activare.

In altă serie de încercări s-a dovedit că la metodele de fulardare, adaosurile de substanţe tampon (pirofosfat tetrasodic) influenţează puţin scăderea gradului de polimerizare, la soluţiile activate cu acizi sau generatori de acizi. La soluţiile fără activator, dimpotrivă, substanţele tampon au provocat creşterea factorului de degradare. In toate cazurile, adaosurile de alcalii, au influenţat negativ gradul mediu de polimerizare.

- Evitarea degajării de bioxid de clor . La folosirea soluţiilor de clorit în mediu acid se degajă bioxid de clor. Viteza de degajare a acestuia, trebuie să fie astfel reglată, încît să corespundă cu distrugerea impurităţilor. Ideal, ar trebui să nu se degaje din soluţia de albire bioxidul de clor, care este un gaz toxic şi coroziv.

Cel mai economic control al procesului de albire cu clo

rit, este reglarea corespunzătoare a pH-ului. Cloritul de sodiu trebuie să treacă în acid cloros, care se disociază cu formare de ClO_2, considerat ca agent activ. Căderea necontrolată a pH - ului, nu este convenabilă, deoarece se degajă prea mult bioxid de clor, care nu este consumat pe măsura formării sale de impurităţi.
Viteza de degajare a bioxidului de clor este proporţională cu concentraţia de clorit în soluţie şi se dublează pentru fiecare micşorare a pH-ului cu o unitate.

Prezenţa bioxidului de clor în atmosferă nu este uşor detectabilă, nefiind permisă o concentraţie mai mare de 1/10 părţi ClO_2, la un milion părţi aer, pentru o durată mai mare de de 8 ore.

Problema degajării bioxidului de clor apare mai acută la procedeele discontinue, cu raport de flotă mare, la care efectul de alb uniform şi maxim se obţine dacă soluţia este acidă de la început. In acest caz, pentru micşorarea degajării de ClO_2 este utilă folosirea de auxiliari care micşorează pericolul de coroziune al utilajului şi elimină mirosul greu al bioxidului de clor.

- Din această clasă de produse, care conţin substanţe tampon şi inhibitori ai degajării bioxidului de clor, sînt produsele de tipul Puffersalz PK2 şi Pufersalz PK3. Produsele menţionate sînt uzual folosite în băi de clorit de sodiu acidulate cu acid formic, la temperaturi de 85-90^{o}C.

- Intr-o măsură mai mare, degajarea de ClO_2 poate fi evitată la procedeele continue şi semicontinue, prin folosirea de soluţii de fulardare cu pH iniţial neutru sau alcalin şi care nu sînt tamponate, activarea făcîndu-se prin activatori care acidulează treptat mediul, la încălzirea ulterioară a materialului sau la aburire.
Eficienţa unei activări depinde de posibilităţile împiedicării de bioxid de clor din sistem.

- S-a observat că adaosuri în cantităţi mici de apă oxigenată inhibă degajarea de ClO_2, permiţînd folosirea unor activatori care acţionează rapid, ca trietanolamina, acid lactic, pirofosfat tetrasodic, perborat de sodiu, operaţia de albire desfăşurîndu-se în timp mai scurt.

Un studiu cu privire la albirea cu clorit de sodiu în

prezenţa unei cantităţi echivalente de apă oxigenată stabilizată cu Trilon B, a stabilit că gradul de alb la pH 3,7 - 9, depinde de concentraţia de agenţi de albire, în prezenţa apei oxigenate, permiţînd obţinerea unui alb bun, cu menajarea maximă a integrităţii fibrei.

- O altă cale pentru eliminarea ClO_2 degajat de albirea cu clorit constă în activarea soluţiei cu acid formic şi adăugare de amoniac; în acest fel, prin degajarea amoniacului se evită coroziunea camerei de depozitare a materialului îmbibat şi încălzit, cum şi degradarea lizierelor înfăşurate.

2.4.3.3. - Procedee de albire cu clorit de sodiu

Este cunoscut faptul că principalul avantaj al albirii cu clorit de sodiu este aproape perfecta conservare a însuşirilor iniţiale ale fibrei. La aceasta se mai adaugă şi îndepărtarea, în mediu acid necesar albirii, a sărurilor de calciu şi magneziu care însoţesc bumbacul, duritatea acestuia.

Extinderea folosirii cloritului în procedeele moderne semi şi total continue a devenit posibilă deoarece, cu ajutorul a noi auxiliari chimici care au permis o serie de îmbunătăţiri şi anume:

- pregătirea simplă a băii de albire;
- stabilizarea soluţiei, în unele cazuri pînă la 48 ore
- eliminarea influenţei, asupra soluţiei de albire, a diferitelor substraturi, de exemplu, de exemplu cu reacţie mai mult sau mai puţin acidă de la pîrlire, sau alcalină de la mercerizare sau neutralizare;
- egalitate cap - coadă;
- nesensibilitate la variaţiile parametrilor aburului;
- influenţă redusă a auxiliarilor, activatori, stabilizatori, etc. asupra agentului de albire;
- reducerea la minimum sau chiar eliminarea totală a degajărilor de bioxid de clor nociv pentru personalul de deservire şi cu acţiune de corodare a utilajului
- Folosirea soluţiilor concentrate de clorit, care prin simpla diluare cu apa, fără să fie nevoie de alte adaosuri, dau soluţia de albire, cu toate însuşirile necesare desfăşurării corecte a procesului.

Se prepară soluţii cu concentraţii de cel puţin 200 g/l clorit, cu o proporţie mică de activatori ca:

- monoetanol sau propanol amina, fie ca atare, fie ca sare a acidului aminosulfuric sau formic;
- sărurile de sodiu ale aminosulfaţilor de alacalolamine
- uree sau carbonat de amoniu, bicarbonat sau carbamat;
- carboxilaţi organici, de exemplu benzoat de sodiu şi acetat de sodiu.

Soluţiei concentrate de clorit i se mai poate adăuga şi agenţi de udare ca: fenil-polietilenglicoleter, sau sarea de sodiu a acidului diizobutil-naftalinsulfonic.

Folosirea prin diluare a soluţiilor concentrate de clorit permite obţinerea de rezultate asemănătoare cu cele ale preparării obişnuite ale băilor de albire.

- Procedee discontinue: Folosirea de băi de albire cu raport de flotă mare este practicată în special la tricoturi. Tricotul crud este trecut prin bateria de spălare ce conţine o soluţie de agent de udare, după care este introdus în bazinul cu soluţia de albire, iniţial rece, care conţine: 2-3% clorit de sodiu, 1% azotit de sodiu; 1% pirofosfat de sodiu, pH-ul fiind adus la 3,5 - 4 cu 1,5% acid formic 85%. Soluţia este circulată prin bazin şi încălzită în timp de 2-3 ore la 75°, după care acestă temperatură este menţinută încă 5 ore. O îndepărtare totală a ligninei este realizată prin menţinerea materialului în bazin, un timp mai îndelungat.

- Procedee de îmbibare - depozitare . După procedeul fulardare - înfăşurare (Pad-Roll) se poate lucra după metoda devenită clasică (Rhodiaceta) a activării cloritului cu etiltartrat. La o concentraţie de 20 g/l clorit de sodiu 80% sînt necesare 8 ml/l tartrat de etil.

Procedeul aşa zis „neutral" foloseşte ca activator pirofosfat disodic, 2-3 g/l, cu un pH 6,5-7. Căderea pH-ului necesară declanşării albirii este determinată de impurităţile bumbacului, respectiv de interacţiunea cloritului cu acestea.

Dintre procedeele cu săruri volatile fac parte şi aşa numitele „procedee Stoffel", la care se foloseşte un amestec de săruri de amoniu. De exemplu: 20 g/l clorit de sodiu 80%;,0,5 g/l pirofosfat de sodiu; 1,5 ml/l amoniac; se adaugă acid formic pînă la pH 7. Procedeul se bazează deci pe formiatul de amoniu. Reţeta are avantajul stabilităţii băii, dar este sensibilă la modificarea calităţii bumbacului şi necesită o încălzire corect reglată a materialului îmbibat şi depozitat.

Pentru procedee la care soluţia este tamponată, se indică următoarea reţetă: 20 g/l clorit de sodiu 80%; 7,5 g/l fosfat monosodic; 4,5 g/l fosfat disodic. Cu această soluţie tampon se obţin rezultate bune la 90°C(temperatura de incălzire a materialului îmbibat). Pe aceiaşi bază, de fosfaţi acizi este şi produsul comercial, Stabilisator Ugine. Descompunerea cloritului se desfăşoară uniform în timp, cu un randament de utilizare a agentului de albire, mare.Tesăturile sînt uniform albite, coroziunea utilajului şi degajarea de bioxid de clor sînt evitate. Tesăturile au şi o hidrofilie mai bună de cît cele obţinute după alte procedee.

Folosirea procedeelor fulardare- înfăşurare la albirea cu clorit, implică fie numai cele două faze caracteristice, dar în unele cazuri este recomandabil un tratament preliminar, deci trei faze.

Albirea cu clorit poate fi realizată şi fără descleiere preliminară, substanţele ca gelatina sau amidonul nereacţionînd cu cloritul. S-a observat totuşi un consum mai mic de clorit la materialele descleiate şi acest lucru poate fi atribuit îndepărtării unor substanţe reductive ce impurifică bumbacul, în tratamentul de spălare, ce urmează celui enzimatic de descleiere. Pe de altă parte, ţesăturile pîrlite prezintă o reacţie acidă şi dacă nu se albeşte cu soluţii tamponate, este recomandabilă o spălare intermediară.

In ceea ce priveşte încălzirea în faza depozitării, ea poate fi realizată fie la 60°C în timp de 2 - 5 ore, sau la 100°C, timp de 1,5 ore.

Folosirea de temperaturi mai mici (60 - 80°), necesită şi o activare corespunzătoare, adică la un pH mai mic. Nu se pot folosi ca activatori săruri organice, deoarece acestea se descompun la temperaturi mai mari. Se obţin la aceste temperaturi, materiale cu grad de polimerizare bun, dar cu hidrofilie redusă.

La temperaturi de 100°C este posibilă o albire mai rapidă, ţesătura rezultată este mai hidrofilă, dar gradul mediu de polimerizare este mai mic.

La procedeele de fulardare- înfăşurare se mai recomandă următoarele:

- viteze, pe cît posibil mari, pentru eliminarea diferenţelor cap - coadă;
- înfăşurarea impecabilă a ţesăturilor, pentru elimi-

narea defectelor de lizieră.

Folosirea de abur saturat, evitîndu-se uscarea locală a materialului textil, care poate provoca concentrări locale de agent de albire şi deci de neuniformităţi de albire.

- Procedee continue, de îmbibare - aburire

Albirea cu clorit de sodiu după procedeul îmbibare-aburire (Pad Steam) este interesantă din punctul de vedere al posibilităţilor de realizare a unui flux continuu. Cercetări realizate la scară de laborator au arătat că:

- Gradul de alb creşte, în primă fază, liniar cu timpul de aburire şi atinge valoarea maximă după o durată dependentă de conentraţia de clorit. După acest timp, aburirea nu mai influenţează gradul de alb, dar contribuie la eliminarea completă a impurităţilor vegetale.

- Consumul de clorit este maxim la începutul albirii şi atinge valoarea finală cu mult înainte ca gradul de alb să devină maxim. Acest aspect necesită încă clarificări teoretice.

- Potenţialul soluţiilor de clorit nu este direct proporţional cu concentraţia agentului de albire.

- Bumbacul curat, cu grad de polimerizare mare, nu consumă clorit.

Alte cercetări cu privire la aburirea la temperaturi mai mari de 100°C au arătat că viteza de albire descreşte remarcabil cu creşterea pH-ului soluţiei de clorit, dar viteza de depolimerizare nu este influenţată aşa de sever de pH ca viteza de albire. Se recomandă folosirea soluţiilor de albire la pH 3,5 - 5. O metodă de aburire la temperaturi mai mari de 100°C poate fi realizată în condiţiile următoare: Fulardarea materialului cu o soluţie de 1,5% clorit de sodiu, pH 3,6; aburire la 110 - 120°Ctimp de 30 - 60 secunde. Un material astfel albit a prezentat un grad mediu de polimerizare de 1100 faţă de 1270, pentru bumbacul nealbit.

După un brevet englez, albirea în proces continuu poate fi realizată cu p viteză de 4500 m/oră, cu următoarea succesiune de operaţii:

- tratarea materialului cu soluţie de 0,1 - 0,2% acid sulfuric, urmată de stoarcere 90-120%;

- spălarea materialului pînă la un conţinut de 0,01-0,25% acid rezidual;

- fulardarea materialului cu soluţie de clorit de sodiu (1-50g/l clorit, pH 3,5, temperatura pînă la 40°C, stoarcere 90 - 100%);
- depozitarea în pipă, timp de 10 - 120 min., la temperatura de 85 - 100°C.

2.4.3.3. - Albirea cu bioxid de clor

Deşi bioxidul de clor este cunoscut de multă vreme, abia în ultimii ani s-a ajuns la folosirea lui pentru albirea materialelor textile.

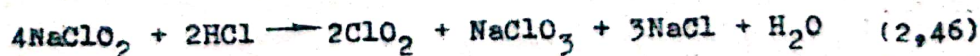
Bioxidul de clor poate fi obţinut prin reducerea cloratului cu clorură de sodiu în prezenţă de acid sulfuric. Albirea cu bioxid de clor a fibrelor celulozice se caracterizează prin:

- micşorarea substanţială a duratei de albire;
- îmbunătăţirii calităţii materialului albit, datorită faptului că bioxidul de clor îndepărtează complet incrustele fără să influenţeze structura supramoleculară a celulozei;
- micşorarea preţilui de cost a albirii.

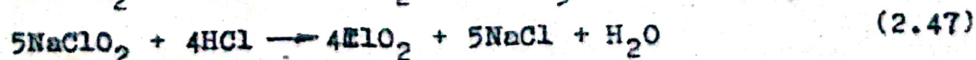
Folosirea bioxidului de clor la albirea materialelor textile este însă îngreunată de faptul că acesta, deşi inofensiv în soluţie apoasă, este exploziv ca atare, dacă nu este diluat cu o cantitate suficientă de aer. Instalaţiile de obţinere a bioxidului de clor, trebuie să ţină seama de acest pericol.

Cu privire la mecanismul albirii cu ClO_2, unii cercetători consideră că acţiunea acestui agent apare şi la albirea cu clorit. Este adevărat că în acest din urmă caz, în funcţie de agentul de activare se pune în libertate mai mult sau mai puţin ClO_2, dar acesta nu este singurul agent de albire. Studii asupra formării ClO_2 în soluţiile de clorit, la pH 4,2 - 2,5, la temperatura de 80°C, au arătat funcţie de durată, degajări de 25 - 37% ClO_2.

Formarea de bioxid de clor în băile acidulate de clorit, poate fi reprezentată prin reacţiile:



$$4NaClO_2 + 2HCl \longrightarrow 2ClO_2 + NaClO_3 + 3NaCl + H_2O \qquad (2,46)$$



$$5NaClO_2 + 4HCl \longrightarrow 4ClO_2 + 5NaCl + H_2O \qquad (2.47)$$

După reacţia 2.45 se formează mai mult ClO_2, deşi randamentul nu depăşeşte 80%.

Scanned with OKEN Scanner

2.5-Tendinţe moderne în tratamentele de curăţire - albire a materialelor tip bumbac

2.5.1. - Optimizarea proceselor tehnologice de curăţire - albire

Considerîndu - se un proces tehnologic de curăţire - albire a materialelor tip bumbac, este necesară cunoaşterea posibilităţilor de alegere a variantelor tehnologice optime.

In acest ansamblu de operaţii, paractica a dovedit că primordiale ca influenţă asupra indicilor materialelor sînt: duratele celor două procese (de curăţire şi de albire), concentraţiile agenţilor chimici pe faze şi temperatura.

Pentru exemplificare, considerăm un proces continuu de curăţire - albire: NaOH - H_2O_2, la care vom analiza,în scopul găsirii posibilităţilor optime de lucru, influenţa acestor factori, asupra următorilor indici: grad de alb şi viscozitatea soluţiei de celuloză (ca măsură a integrităţii suportului textil).

In figura 2. 48 este ilustrată astfel corelaţia dintre durata tratamentului de curăţire alcalină (la 205 - 210°F) şi concentraţia NaOH, care trebuie să fie absorbită, în cel mult 3 secunde.

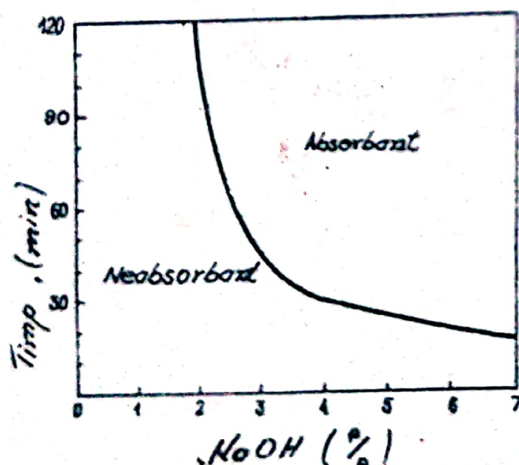


Fig. 2. 48 - Gradul de alb (absorbanţa") suportului, funcţie de corelaţia duratei cu concentraţia NaOH.

Se remarcă o creştere apreciabilă a duratei de tratare, pentru concentraţii de NaOH sub 3% şi o descreştere a acesteia, lentă, la concentraţii mai mari. In practică, majoritatea etape-

Scanned with OKEN Scanner

lor de tratament alcalin, se conduc la concentraţii de 3-4%, evitîndu-se astfel lucrul la condiţiile impuse de porţiunea din grafic, cu o înclinare accentuată a curbei.

Astfel, figura 2.49 indică efectul duratei unui tratament alcalin cu NaOH din faza de curăţire şi a concentraţiei apei oxigenate din faza de albire, asupra gradului de alb al materialului finit.

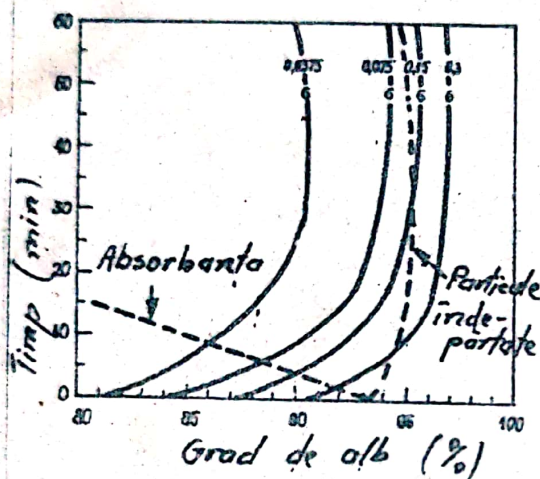


Fig. 2.49 - Dependenţa gradului de alb de durata tratamentului şi de concentraţia agentului de albire.

Contribuţia albirii cu peroxid asupra absorbanţei, este evidentă. Cu numai 0,15% H_2O_2 de 100%, timp de o oră, după un tratament de curăţire alcalină cu 3% NaOH, se poate atinge o absorbanţă de 1 secundă şi o valoare a gradului de alb de 90%. Pe de altă parte, după cum rezultă din fig. 2.48, pentru realizarea aceleiaşi absorbanţe, cu NaOH 3%, fără peroxid, a fost necesară o durată de 40 min.

Dacă se analizează, conform fig. 2.49 , diagrama referitoare la îndepărtarea imurităţilor, se remarcă că numai punctele din dreapta ei reprezintă condiţii optime de îndepărtare a acestora, fiind influenţate sensibil de:

- durata în etapa de curăţire alcalină,
- concentraţia peroxidului în etapa de albire propriziśă.

Din acest punct de vedere, o tehnologie optimă este cea de albire rapidă „Rapid Bleach", conform patentului firmei Du Pont, care realizează o reducere a timpului de curăţire la 8 min.

la concentraţii mari de H_2O_2.

Studiul pe computer al acestui procedeu de curăţire - albire, a permis realizarea modelului care indică influenţa generală a concentraţiei de NaOH în etapa de curăţire alcalină şi a duratei de albire, asupra gradului de alb şi a „fluidităţii" (viscozitatea), conform fig 2.50.

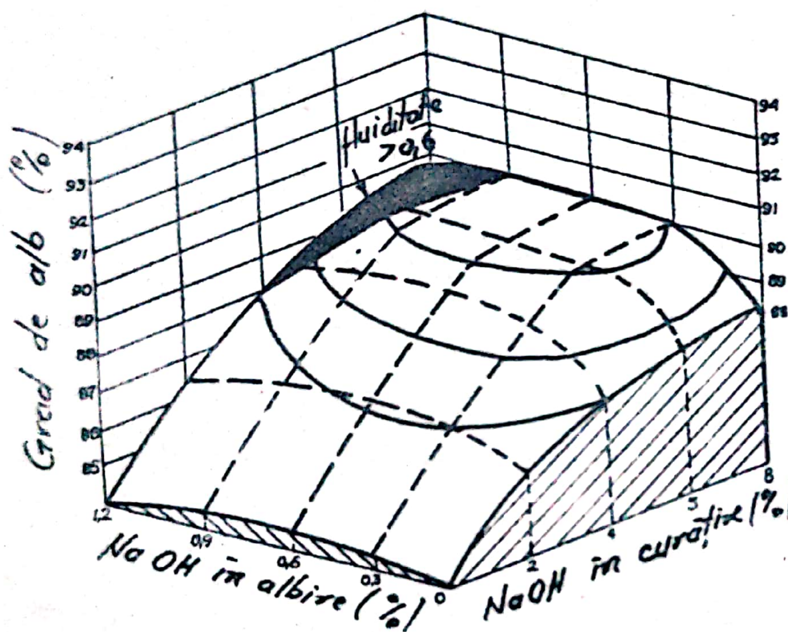


Fig. 2.50 - Influenţa concentraţiei de NaOH în fazele de curăţire şi albire, asupra gradului de alb şi G.M.P.

Concentraţiile de hidroxid de sodiu din cele două etape sînt diferite, concentraţia peroxidului fiind menţinută constantă, (1,1% H_2O_2 100%), iar durata de 8 minute.
Extinderea scalei gradului de alb, de-alungul suprafeţei modelului, a adat naştere la curbele care reprezintă gradele de alb de 88, 89, 90%.
Valorile gradului de alb sub 88% indică o pregătire insuficientă (suprafaţa haşurată). Valorile „fluidităţii" mai mari de 6, sînt considerate că indică o prelucrare prea intensă (suprafaţa înnegrită).

Analiza modelului demonstrează că degradarea este dependentă mai mult de concentraţia hidroxidului în etapa de albire,

de cît în etapa de fierbere. Pe de altă parte și gradul de alb este influențat în mare măsură de concentrația hidroxidului de sodiu în etapa de fierbere.

Modelul din figura 2.51 indică influența concentrației de hidroxid de sodiu și a apei oxigenate, în etapa de albire, asupra gradului de alb și a „fluidității".

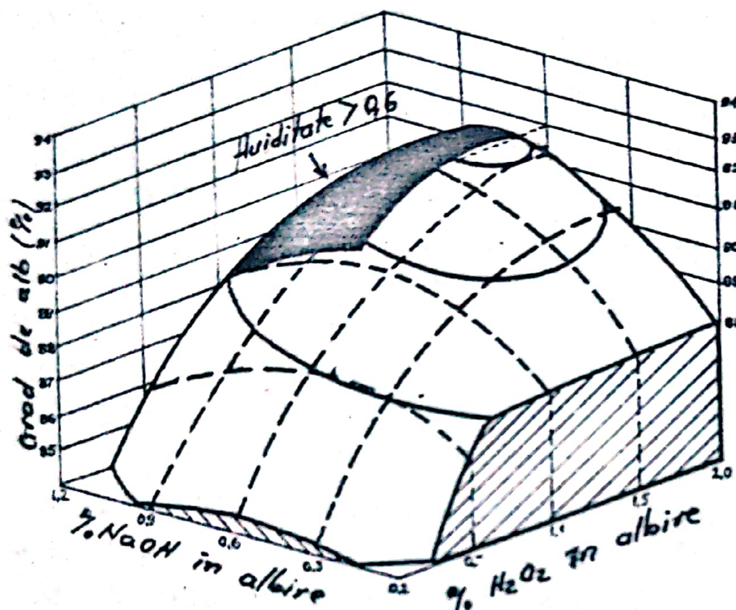


Fig. 2.51 - Influența concentrației de NaOH și H_2O_2 în albire, asupra gradului de alb și a „fluidității", la durate constante.

Concentrația de hidroxid a fost menținută constantă în etapa de curățire (3%),

Acest model ilustrează că în etapa de albire propriu-zisă, concentrația hidroxidului de sodiu are o influență mai pronunțată asupra degradării (fluidității), de cît concentrația apei oxigenate.

Cu concentrația de hidroxid la valori mai mici de 0,6, se obțin, valori ale fluidității acceptabile.

In practică se folosesc destul de des concentrații de NaOH în albire, pînă la limita de 0,6%

2.5.2. - Orientări moderne în alegerea tehnologiilor

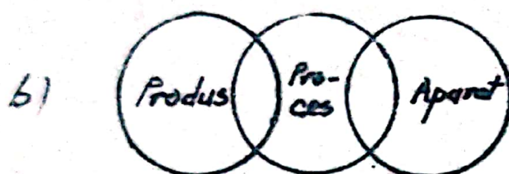
Problema optimizării şi raţionalizării tratamentelor preliminare ale materialelor tip bumbac, constituie o deosebită preocupare a cercetării tehnologice din ultimii ani.

Pentru dezvoltarea în general a tehnologiei chimice textile, se pot considera schemeleă (fig. 2.52):

a) Chimie → Tehnologie → Construcţii de maşini

Fig. 2.52

b)



In sensul acestor orientări moderne, tehnologia tratamentelor preliminare de curăţire şi albire se bazează pe îmbinarea optimă a cunoştinţelor despre chimismul operaţiilor, cu utilajul acdecvat (a).

După schema (b), procesul tehnologic rezultă din caracteristicile produsului urmărit şi aparatura folosită. Prin considerarea caracteristicelor produselor, într-o estimare cantitativă a procesului, trebuie să rezulte un proiect raţional pentru aparatură.

Produsul, procesul şi aparatul sînt astfel, elementele fundamentale ale tehnologiei.

Aceste considerente, ca şi obiectivele pregătirii ţesăturilor tip bumbac în lumina tehnologiilor moderne, trebuie să fie, într-o anumită măsură, diferit caracterizate, faţă de modelele clasice.

2.5.2.1. - Caracterizarea produsului finit

Revizuirea vechilor poziţii, în privinţa însuşirilor produsului albit, a fost impusă de desvoltarea impetuoasă a producţiei în sectorul de ţesături tip bumbac, desvoltare impulsionată puternic de extinderea, pe scară din ce în ce mai largă a fibrelor sintetice,în speţă, a fibrelor poliesterice.

Scanned with OKEN Scanner

De altfel şi creşterea în valoareabsolută a producţiei ţesăturilor tip bumbac, cerinţe pentru cantităţi din ce în ce mai mari, care impun tehnologii cît mai rapide şi cît mai economice, s-au reflectat în această revizuire a caracteristicilor produselor.

In acest sens, principalii indicatori de calitate ai produselor cu conţinut de fibre celulozice şi sintetice, se prezintă cu modificările descrise mai jos:

- Gradul de alb. Se consideră că pretenţiile clasice referitoare la un grad de alb avansat, nu mai sînt actuale. Este adevărat şi faptul a fost verificat pe scară largă în industrie, că un grad de alb mare, nu reprezintă neapărat un nivel de tratament preliminar ridicat şi că rezultatele unui proces dat, sînt determinate în mare măsură şi de alte criterii, care dese ori sînt determinante.

Dacă pentru articole care urmează a fi vopsite sau imprimate, se consideră suficient un grad de alb necesar pentru obţinerea corectă a nuanţei sau a strălucirii culorii, şi pentru ţesăturile albe, exigenţele au fost reduse.

- Hidrofilia. Pentru această caracteristică, cerinţele sînt atît pentru vopsitor cît şi pentru imprimprimerie, riguroase. Indeosebi, pentru articolele mixte cu fibre sintetice, în care fibra celulozică este singura componentă hidrofilă şi care intervine hotărîtor în procesele de reţinere sau de schimb de coloranţi şi auxiliari chimici, o bună dezincrustare este imperios necesară.

- Sorbţia de colorant. Această caracteristică, rezultată din procesele de extracţie şi umflare, este fără îndoială, de cea mai mare importanţă în procesele tinctoriale, (vopsire şi imprimare).

- Degradarea. Spre deosebire de gradul de alb, la care exigenţele au scăzut, pentru gradul de degradare se înregistrează o exigenţă mult crescută. Procedeele moderne de tratare preliminară, dezvoltate în ultimii 10 -15 ani, permit obţinerea de grade de polimerizare de cca. 1800 faţă de 1200 - 1400 din trecut Grade mari de polimerizare la bumbac, nu reprezintă numai o caracteristică intrinsecă a materialelor albite, ci şi o gamă de toleranţe mai mari la tratamentele de finisare superioară.

Scanned with OKEN Scanner

- Uniformitatea efectelor tratamentelor preliminare. Si această problemă este specifică tehnologiilor tinctoriale moderne, în sensul că acestea, fiind legate de producţii mari, trebuie neapărat să fie, dacă nu continue, cel puţin semicontinue. In acest sens, faţă de procedeele discontinue, bazate pe epuizare, unde se mai poate conta pe uniformizarea vopsirilor în timp, în procedeele continue, ţesătura trebuie să fie perfect uniformă din punctul de vedere al capacităţii de sorbţie a colorantului, considerîndu-se şi timpii scurţi de contact, la fulardare.

2.5.2.2. - Posibilităţi tehnologice adecvate noilor cerinţe

Din punct de vedere tehnologic, se pot formula următoarele posibilităţi:

-folosirea de procese puternic extractive;

- folosirea condiţiilor care să permită o stare de umflare avansată şi uniformă a fibrelor celulozice;

- folosirea de asamblări de procese optime.

Dacă se consideră că impurităţile celulozice nu trebuiesc numai decolorate, ci îndepărtate în măsură cît mai mare, putem vorbi de creşterea în importanţă a proceselor extractive: descleierea, tratamentul alcalin la cald şi albirea cu peroxid. Din contra, albirea cu cloriţi şi hipocloriţi, pierd din importanţă.

In pregătirea modernă, procesele extractive energice, sînt necesare, pentru a se putea realiza cu puţine faze tehnologice, un optimum de curăţire preliminară.

In ceea ce priveşte gradul de umflare, el trebuie să fie uniform, pentru ca operaţiile ulterioare, ca sorbţia de colorant, să se desfăşoare corespunzător.

Sînt de considerat următoarele momente:

- procese cu concentraţii mari de alcalii; este vorba de tratamentele alcaline la cald, albirea cu apă oxigenată prin depozitare la rece;

- umflarea să se desfăşoare cu conducerea ţesăturii în stare lată;

- să se evite riguros uscări intermediare în cursul întregii pregătiri;

- să fie evitate modificările brusce de pH, de la zona

alcalină la cea acidă şi invers.

In ceea ce priveşte problemele de uniformitate a tratamentelor, ele sînt legate întotdeauna de utilaj. In acest sens, defectele de uniformitate, îşi au originea, de cele mai multe ori, în agregatele discontinui şi în duratele lungi, inerente acestora.

Printr-un proces continuu, ţesătura este supusă, metru cu metru, aceluiaşi tratament şi astfel, procesul continuu nu oferă numai producţii mai mari, dar şi calităţi mai bune.

Conducerea în stare întinsă în lăţime, pe utilaje corespunzătoare, este necesară, în special, la ţesăturile mixte, cu conţinut mărit de fibre sintetice.

O caracteristică importantă a tehnologiei moderne de pregătire preliminară, o constituie folosirea reactorilor de capacitate mică, cu durate foarte scurte de reacţie. Acest fapt explică importanţa tratamentelor „şoc", cu durate de 1 - 3 min., atît pentru procesul alcalin, cît şi pentru albirea cu peroxid. Avantajele timpilor scurţi de reacţie, includ pe lîngă cost convenabil, în special la metraje scurte, evitarea de degradări catalitice, şi tratarea alcalină la cald fără risc, la amestecurile de poliester - bumbac.

Fluxurile tehnologice propuse pentru noile tehnologii de pregătire preliminară, implică o primă fază discontinuă - descleierea - realizată pe diferite căi: enzimatic, apă oxigenată-depozitare la rece-decomplexare - depozitare la cald, după care urmează linia continuă cu prima treaptă de şoc alcalin, sau de şoc cu perhidrol, sau de şoc cu decomplexanţi.

Practic, pentru o întreprindere cu producţie de 200.000 m/zi sînt necesare două instalaţii a 100.000 m/zi.

In stadiul actual al tehnicii, tratamentul termic se face în aburitoare sub presiune şi în aburitoare fără presiune.

Un aburitor construit special pentru noile tehnologii reprezintă o combinaţie dintre un aburitor cu role convenţional şi un dispozitiv în care ţesătura este condusă orizontal.

Se înregistrează o tendinţă pronunţată pentru viteze mai mari. Instalaţiile actuale, cu viteze de 100 m/min. permit producţii zilnice, pînă la cel mult 120.000 m. Se studiază posibilitatea măririi vitezelor, pînă la 150.- 200m/min.

- 2.5.3. - Evitarea formării cutelor în tratamentele preliminare de curăţire - albire

In evoluţia tehnologiei tratamentelor preliminare de la fierberea în autoclavă, la sistemele continue moderne, prima etapă a fost albirea continuă în funie.

Depunerea funiei de ţesături îmbibate cu soluţie de hidroxid de sodiu, s-a dovedit a fi fără inconveniente pentru un număr mare de articole, dar nu pentru toate cazurile.
Pentru ţesături din fire răsucite şi pentru cele mixte pes/bbc, a apărut riscul formării de cute de depunere, datorită presării exercitate de coloana de ţesătură.

O primă ameliorare a defectelor s-a obţinut prin dotarea pipei cu un strat de flotă necirculată, micşorîndu-se astfel presarea ţesăturii. In acelaşi timp s-a ameliorat şi umflarea fibrei.

Cercetări tehnologice ulterioare au găsit o cale mai eficientă pentru evitarea marcării cutelor - şi anume, efectuarea - după tratament alcalin a funiei - a unui tratament cu concentraţie mare, ţesătura fiind condusă de data aceasta, în foaie întinsă (netedă). In acest fel, s-a deplasat faţă de tehnologia clasică, locul mercerizării ca primă operaţie, aceasta fiind intercalată între tratamentul preliminar şi operaţia de vopsire, sau finisare superioară.
Mecanismul care realizează ameliorarea cutării constă în producerea unei umflări mai avansate a fibrelor şi firelor sub acţiunea soluţiei concentrate de hidroxid de sodiu la mercerizare şi prin netezirea eficientă a ţesăturii tensionate, între valţuri.
O îmbunătăţire esenţială a apărut ulterior, prin aplicarea vidului, la îmbibarea cu soluţie de hidroxid.

O totală evitare a formării cutelor pentru ţesăturile cu aceste tendinţe este realizată pe sistemul Benteler de înfăşurare - desfăşurare. Conducerea ţesăturii în stare lată dar şi tensionată, asigură nedeformarea suprafeţei ţesăturii.
Nu se poate evita, în acest sistem formarea de moar, în cursul tratamentului alcalin, la ţesături din fire răsucite.

Si la sistemele de albire în lăţime, cu depunerea ţesăturii în diferite variante (pipe late, benzi transportoare, depunere imersată) este iminentă formarea de cute, la articolele din fire torsionate şi în special din poliester/bumbac.

Este utilă considerarea a trei categorii de cute şi anume:

- cute de depunere mecanice (apar transversal);
- cute de circulare mecanice (apar în lungime, sau ca şifonări locale);
- cute marcate de inegalitatea agenţilor chimici.

- Cutele de depunere mecanice provin din presarea coloanei înalte de ţesătură şi pot fi corelate cu greutatea coloanei, dar şi cu durata de presare. Ele se produc la pipele late. Cu toate că este de dorit o viteză constantă de înaintare a ţesăturii, totuşi datorită greutăţii pe unitatea de suprafaţă variabilă după articol, se modifică în practică înălţimea coloanei depuse şi se ajunge dese ori, mult sub înălţimea de umplere tehnic posibilă, pentru a se realiza astfel o micşorare a duratei. Dar în acest fel, sistemul obişnuit, condus ca unul cu durate lungi, trece în sistemele cu durate scurte, ceea ce implică unele corective (mărirea concentraţiei de reactivi).

- Cutele de circulare mecanice se produc în operaţiile de spălare continui (spălarea după tratamentul alcalin, de exemplu), şi sînt provocate de deformarea cămăşilor de cauciuc a cilindrilor de cauciuc a cilindrilor trăgători, sau de la stoarerea intermediară.
La tratarea articolelor cu lăţimi diferite rezultă modificări în diametrul cilindrilor (o modificare de 0,1 mm. în diametru corespunde unui defect de transport de 0,3 mm. pentru fiecare rotire a cilindrului. In acest fel se produc defecte, mai cu seamă la ţesăturile mixte poliester/bumbac sau bumbac 100%, neelastice.
Se mai adaugă şi faptul că la intrarea în maşina de spălat, ţesătura este preluată dintr-un sistem de depunere fără tensionare şi cu trecere de la temperatura de 100°C temperatura din aburitor, în maşina de spălat mai rece.

- Cutele marcate de inegalităţile agenţilor chimici se produc, de exemplu, în condiţiile următoare:

Materialul îmbibat cu soluţie de hidroxid de sodiu, trecut în aburitor, este încălzit prin condensare şi în acest fel, apa de condensare micşorează concentraţia de chimicale la suprafaţa materialului. Materialul depus în pipă ar trebui să aibă temperatură constantă, în toate secţiunile acesteia. Dar intervin fluctuaţiile aburului. Deşi acesta ar trebui să păstreze

tot timpul calităţile aburului saturat, se poate produce supraîncălzirea lui, din cauza variaţiilor de consum pe întreaga instalaţie. Aburul supraîncălzit extrage umiditatea din liziere şi porţiunile învecinate, temperatura în aceste locuri scade. Intervine un efect „sugativă", umiditatea, inclusiv substanţele solvite din mijlocul ţesăturii, difuzează spre liziere. Se schimbă astfel condiţiile reacţiei din interiorul pachetului de material, faţă din cele de la liziere, şi apar astfel defecte sub formă de dungi, sau pe suprafeţe neregulate limitate. Aceste defecte se pot reflecta, de exemplu, în capacitatea de sorbţie diferită a coloranţilor, la vopsirea ulterioară. In plus, diferenţele în concentraţia de alcalii pe diferite porţiuni ale ţesăturii, pot genera, la o spălare ulterioară necorespunzătoare şi neuniformităţi de vopsire, pe suprafeţe cu diferenţe de pH.

Au fost cercetate şi observate şi alte aspecte ale generării cutelor şi în general a defectelor. De exemplu, tratarea alcalină a ţesăturilor nedescleiate sau neuniform descleiate poate deveni insuficientă şi, respectiv, defectuasă, datorită faptului că parte din flota alcalină de impregnare serveşte la umflarea încleierii (sau a restului de încleiere) şi rămîne insuficientă ca apă de transport în fibră. Rezultă pentru materialul fibros umflări neegale, generatoare ulterior şi de cute de circulare.

Si alte cercetări au stabilit că pentru sistemele de depunere, o cantitate mare de flotă reţinută la îmbibare cu NaOH, asigură obţinerea unei insensibilizări crescute în timpul procesului de umflare, dacă în conducerea în stare tensionată, umflarea se produce la temperatura maximă de reacţie, înainte de depunerea pe bandă sau pipă.

In concluzie, se pot uni punctele de vedere ale tehnologiei chimice şi ale tehnicii utilajelor şi schiţa următoarele aspecte, în vederea evitării formării cutelor:

- Folosirea consecventă a tehnicii continue;
- Introducerea de sisteme de albire în lăţime, care să permită, cel puţin în faza de umflare, tensionarea ţesăturii;
- Asigurarea de condiţii pentru obţinerea, la fibrele celulozice, a unei umflări avansate şi uniforme;
- Evitarea riguroasă a dezhidratărilor locale, în timpul întregului proces de pregătire.

Capitolul 3 - PREGATIREA MATERIALELOR TIP IN

Domeniul clasic de folosire a fibrelor de in, îl constituie țesăturile pentru îmbrăcăminte, de lengerie, țesături decorative, cu o mare valoare estetică. Acest domeniu corespunde valorii înalte de întrebuințare a inului, datorită caracteristicilor sale pozitive ca: luciu, tușeu plăcut, proprietăți igienice și mai ales, gradul mare de higroscopicitate și de rezistență, alături de capacitatea mică de întindere și de contracție.

3.1. Structura și proprietățile fibrei de in

Atît pentru pregătirea mecanică, cît și pentru cea chimică, un rol important îl joacă structura specifică a acestor fibre.

In comparație cu structura moleculară a fibrei de bumbac la fibra de in se întîlnesc formațiuni pluricelulare.
In cadrul operației de extragere a fibrei, prin care se urmărește să se ajungă la fibre de in filabile, trebuie menținut intact mănunchiul de fibre.

Construcția schematică a fibrelor de in este redată in figura 3.1.

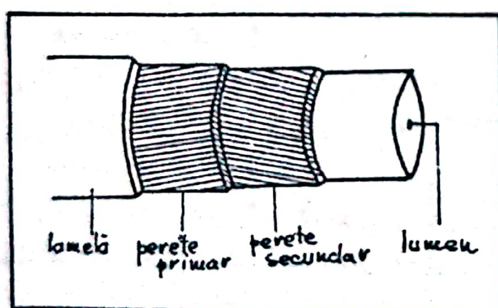


Fig. 3.1 - Alcătuirea morfologică a fibrei de in.

Stratul exterior al fibrei este constituit dintr-o lamelă, prin intermediul căreia fibrele singulare sînt lipite unele față de altele. Sub lamelă se găsește peretele primar, care are o înclinație de 10° față de axa fibrei. Urmează apoi peretele secundar, înclinat mai puțin (5° față de axa fibrei), și continuă cu peretele terțiar și lumenul.

Stratificarea fibrei poate fi observată în secțiune transversală, în fig. 3.2 (a și b)

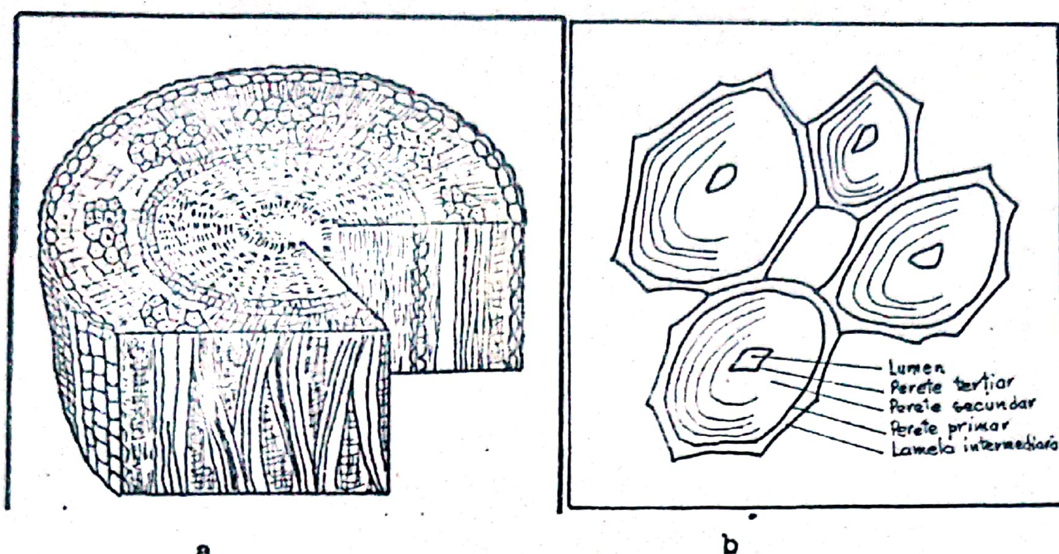


Fig. 3.2 - Secţiune transversală:
a) - prin tulpină
b) - prin mănunchi de fibrile

Din exterior spre interior se observă aceste straturi, cum şi forma tipic poligonală a fibrelor individuale.

Fibra individuală din mănunchi este întinsă, netedă şi lucioasă, fără răsucituri şi se termină în ambele sensuri cu două capete ascuţite închise.

Compoziţia aproximativă a fibrelor de in, este redată în fig. 3.3.

Celuloză 71,3 %		
Hemiceluloză 18,5 %		
Lignină 22%		
Pectine 2,0%		Ca^{2+}
Ceruri 1,7%	esteril acidului palmitic şi alcooli alifatici superiori	
Diferite alte substanţe 4,3%	coloranţi, clorofile, xantofile, compuşi azotici, ioni neorganici	

Fig. 3 3. - Insoţitorii necelulozici ai fibrei de in.

Proporţia mare de hemiceluloză formează împreună cu lignina o substanţă amorfă, cauciucoasă, de liere a diferitelor celule individuale. Pectinele se află în peretele celular, sub formă de săruri de calciu şi magneziu. Cerurile, precum şi aşa numiţii purtători de culoare, ca de exemplu: clorofila, carotina etc., se găsesc cel mai mult în epidermă.

Inul curăţat se comportă ca o celuloză aproape pură. Impurificarea celulozei cu substanţele incrustante creşte rapid după coacerea seminţelor.

Fibra elementară de in este mai rezistentă faţă de agenţii chimici de cît bumbacul. Spre deosebire însă de acesta, inul conţine lignină, ceruri, grăsimi şi substanţe pectice, în cantitate mult mai mare. Ele se dizolvă parţial la o fierbere in apă şi aproape complet în baie alcalină, dar spre deosebire de bumbac, ele nu se elimină total. O eliminare totală, ar însemna trecerea inului în fibrile elementare, cu pierderea caracterelor sale specifice (fenomenul de „cotonizare").

Cerurile şi grăsimile măresc supleţea, elasticitatea şi capacitatea de filare a inului. De multe ori, fibrele lipsite de un conţinut de ceruri corespunzător prezintă higroscopicitate mai mică şi indică faptul că tulpina din care au provenit a fost supratopită.

Fineţea fibrelor determină în foarte mare măsură, calitatea articolelor care se realizează din ele. Capacitatea de acoperire creşte cu fineţea fibrei. Cu cît un fir de o fineţe oarecare, are în secţiunea lui transversală un număr mai mare de fibre, cu atît rezistenţa lui este mai mare.

Sarcina de rupere a fibrei de in este sensibil influenţată de umiditate: ea creşte pînă la o umiditate de 35%, după care însă, scade treptat.
Intr-o măsură oarecare, sarcina de rupere a fibrelor determină calitatea produselor şi comportarea lor la anumite procese de prelucrare. Deci, comportarea fibrelor în stare udă este un factor hotărîtor, atît, atît în ceea ce priveşte tratamentele la care acestea sînt supuse în finisare, cît şi la folosirea articolelor finite.

Alungirea fibrelor în funcţie de sarcina aplicată este determinată de lungimea ei, forma şi orientarea lanţului macromolecular, cum şi de energia şi numărul legăturilor dintre lan-

ţuri în zona orientată. Zona neorientată a fibrelor joacă un rol important în comportarea elastică a fibrelor.

In general se remarcă faptul că inul prezintă o alungire mică la rupere, deoarece moleculele lungi, puternic orientate, nu au posibilităţi de alunecare.
Aceasta explică şi de ce fibrele celulozice native sînt mai rigide de cît celelalte fibre, datorită forţelor intermoleculare puternice (legături de hidrogen), care determină rezistenţă mare şi elasticitate redusă.

3.2. - Bazele tehnologiei clasice de curăţire -albire a materialelor din in

Procedeele de curăţire şi albire pentru materialele din in (fibre, fire şi ţesături) diferă în unele aspecte de acelea folosite pentru materialele din bumbac. Caracterul specific al tratamentelor de curăţire şi albire pentru in este determinat pe de o parte de conţinutul mai mare de însoţitori ai celulozei (ceruri, pectine, albuminoide şi lignină) iar pe de altă parte de sensibilitatea mănunchiului de fibre elementare la acţiunea alcaliilor, acizilor şi oxidanţilor.

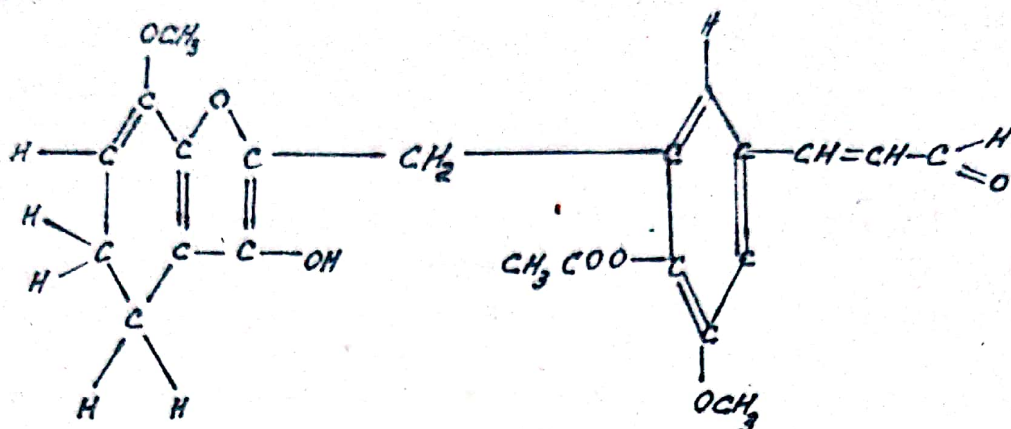
Cercetări microscopice au indicat că fibra este influenţată diferit, în funcţie de tratamentele preliminare de curăţire şi albire. In urma acestora apare o schimbare structurală, mai mult sau mai puţin evidentă, dar importantă pentru proprietăţile finale Chiar fibra individuală din mănunchi este influenţată, deşi într-o măsură mai mică.

Cel mai important pentru curăţirea şi albirea inului, este procesul de degradare chimică a ligninei (care apare ca însoţitor natural), proces dependent de cantitatea acesteia, dar ţinînd seama de varietatea mare a structurilor ligninei, se poate afirma că degradarea ligninei modificate biologic în procesul de topire, depinde şi de calitatea ei.

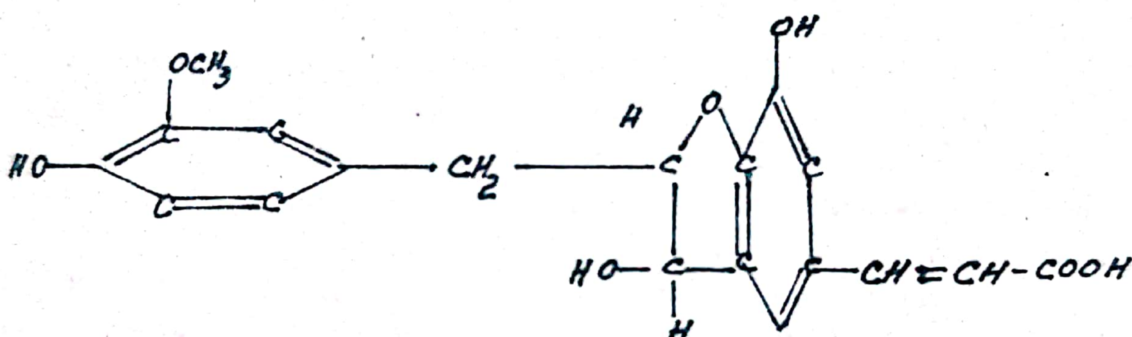
Reacţiile de degradare se pot raporta la:

- α lignină sau acrolein - lignină;
- β lignină sau carboxi - lignină.

După formulările lui Freudenberg - Klason, alăturat se redă schemele celor două tipuri de lignină, din care se poate deduce modul de reacţie a acestora:



α lignină



β lignină

In toate cazurile, după tratamentele preliminare de curăţire albire, contururile poligonale ale fibrelor se estompează, ele devin mai puţin desăvîrşite. Cauza acestei deformări trebuie căutată în umflarea la care fibrele sînt supuse în timpul acestor procese.

<u>3.2.1 - Tratamentele de curăţire - alcaline</u>

Sensibilitatea specifică inului determină alegerea de condiţii mai puţin energice, în primul rînd pentru tratamentul alcalin, fierberea. In procedeele clasice, concentraţia de alcalii nu depăşeşte 10 g/l, iar temperatura este de regulă 100°C, uneori ceva mai mare.

In tehnologia clasică, în autoclava de tratare alcalină, presiunea va fi deci mai mică.

Faţă de conţinutul mare de impurităţi, desigur, prin acest tratament, nu se poate obţine obiectivul îndepărtării com-

Scanned with OKEN Scanner

plecte a acestora. Dealtfel în practică nici nu se urmăreşte îndepărtarea totală a impurităţilor necelulozice care este de regulă realizată cu preţul degradării celulozei. După caz se socoteşte suficientă îndepărtarea unei anumite proporţii de impurităţi.

O albire „completă" poate fi soldată cu o pierdere totală în greutate de 25 -30%. In această cifră, pe lîngă impurităţile necelulozice intră şi o anumită cantitate de celuloză.

Cercetările actuale, la nivel mondial, sînt conduse în vederea verificării acţiunii unei serii de substanţe chimice care produc descompunerea şi eliminarea substanţelor necelulozice din masa de fibre supuse prelucrării, alături de menajarea avansată a integrităţii celulozei.

Dintre aceste substanţe, au fost selecţionate şi experimentate: hidroxidul de sodiu, sulfura de sodiu. carbonatul de sodiu şi bisulfitul de sodiu.

- Acţiunea hidroxidului de sodiu şi a carbonatului de sodiu

Fenomenele care se produc în timpul tratării fibrelor celulozice cu soluţii alcaline sînt discutate pe larg în literatura care se referă la tratarea fibrelor liberiene, precum şi la literatura din domeniul chimiei lemnului şi tehnologiei hîrtiei.

Aeastă tratare produce dizolvarea hemicelulozei şi pectinei, separarea grupelor acetilice şi formilice, separarea grupelor finale de reducere, iar în timpul degomării, în soluţiile care conţin substanţe de oxidare, are loc şi oxidarea şi degradarea hidraţilor de carbon oxidaţi.

O importantă parte de lignină trece în alcalilignină solubilă. Concentraţia mărită de soluţie alcalină (conform unor autori, chiar de 6% pentru soluţiile de hidroxid de sodiu), determină procesul de mercerizare, care atrage după sine modificarea reţelei cristaline şi scăderea gradului de orientare şi de cristalizare a fibrelor.

Domeniul acestor modificări se poate parţial limita de rezistenţa ligninei din fibre, la acţiunea soluţiilor alcaline. Unii cercetători consideră că lignina poate chiar să formeze legături chimice cu macromoleculele celulozei, care duc la formarea unei structuri reticulare. Un astfel de sistem, care măreşte rezistenţa fibrei la acţiunea soluţiilor alcaline, are o oarecare influenţă asupra stabilităţii structurii naturale.

Scanned with OKEN Scanner

Tratarea cu soluţii alcaline duce la modificarea unei serii de proprietăţi fizice şi chimice ale fibrelor, în funcţie de concentraţia soluţiei. Creşterea concentraţiei soluţiei de hidroxid de sodiu pînă la 17% influenţează creşterea extracţiei compuşilor necelulozici, depolimerizarea, modifică indicii structurii submicroscopice, care se manifestă, printre altele, prin modificarea cristalitelor, etc.

Tabelul 3.1 redă aceste modificări, în funcţie de concentraţia soluţiei de hidroxid de sodiu:

Tab. 3.1. - Influenţa concentraţiei soluţiei de NaOH asupra proprietăţilor fibrelor.

% hidroxid	Pierderi (%)	Solubilitatea %	Sorbţia după 24 ore	Conţinut celuloză, %	Birefringenţa	Accesibilitatea %	Individualizarea (Nm)	Rezistenţa la rupere		Unghi de îndoire
0	12,1	18,7	8,5	68,4	0,053	27,4	260	0,106	0,092	28,6
1	15,7	12,8	5,1	71,6	0,054	28,7	350	0,098	0,088	32,1
1,5	15,1	12,1	4,9	75,2	0,054	31,3	365	0,094	0,089	33,1
2	17,9	10,2	4,8	77,5	0,055	36,2	378	0,101	0,083	33,3
5	19,6	9,0	4,8	83,7	0,055	45,3	403	0,084	0,072	35,1
8	21,6	8,4	4,6	87,2	0,055	46,1	417	0,088	0,071	37,2
17	23,0	7,4	4,1	89,8	0,056	49,6	441	0,062	0,051	40,0

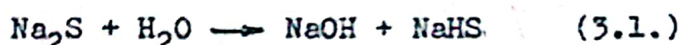
Intrucît, tratarea cu soluţii de hidroxid de sodiu permite obţinerea unei fibre bine curăţate, dar caracterizate prin rigiditate mărită şi proprietăţi tehnologice inferioare, s-a cercetat influenţa şi a altor produse care duc la îndepărtarea compuşilor necelulozici din fibră.

- Acţiunea bisulfitului de sodiu Acţiunea bisulfitului în mediu alcalin şi la temperatură ridicată, asupra fibrei, se manifestă prin transformarea ligninei în acizi lignosulfonici, solubili în soluţii alcaline de hidroxid sau carbinat de sodiu. Prezenţa sulfitului de sodiu în baia de tratare, preîntîmpină

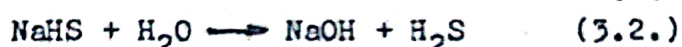
de asemenea, procesele de oxidare a celulozei în timpul degomării în mediu alcalin.

Rezultatele obținute în urma cercetărilor indică eficiența introducerii sulfitului în baia de tratare alcalină. S-a stabilit că aceste băi se caracterizează prin capacitate mărită de delignificare, măresc individualizarea și birefrigența fibrelor și reduc solubilitatea fibrelor.

- Acțiunea sulfurii de sodiu Prezența sulfurii de sodiu în baia de tratare alcalină la cald, datorită reacțiilor de hidroliză (3.1 și 3.2), asigură un efect suplimentar, și anume, reducerea „vitezei de utilizare" a hidroxidului de sodiu. Prin hidroliză, ea eliberează lent hidroxidul de sodiu, care acționează în același sens, de curățire a fibrei.



$$Na_2S + H_2O \longrightarrow NaOH + NaHS \qquad (3.1.)$$



$$NaHS + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2S \qquad (3.2.)$$

In plus, sulfura de sodiu mărește gradul de delignificare, producînd formarea grupelor sulfurice și bisulfurice, care în alcalii sînt supuse hidrolizei și deci degradării avansate a ligninei.

Din cercetările efcetuate s-a constatat că valoarea optimă a adaosului de sulfură în baie este de cca. 16%, în raport cu cantitatea de hidroxid de sodiu. Mărind în continuare concentrația soluției de sulfură de sodiu, viteza de reacție rămîne neschimbată.

Folosirea concomitentă a sulfitului de sodiu și a sulfurii de sodiu, în baia de tratare alcalină, oferă rezultate superioare, ilustrate în tab. 3.2.

Tab. 3.2 - Indicii fibrelor de in tratate cu $NaSO_3$ și Na_2S (raport 1:1), la fierberea alcalină.

Na_2S + Na_2SO_3 g/l	Pierderi de greutate, %	Solubilitate %	Conținut lignină, %	Birefrigența	Conținut celuloză, %	Accesibilitate %	Rezistența N/tex	Individualizarea pe 5cm	Unghi de îndoire
0	26,6	12,7	5,3	0,055	38,5	0,081	371	35,6	82,3
1	27,6	13,8	5,1	0,064	37,2	0,075	370	31,3	86,5

5	30,8	16,5	3,8	0,063	36,5	0,086	409	46,2	89,1
7	30,1	17,6	2,9	0,063	35,5	0,107	394	49,4	89,2
10	32,7	18,7	2,5	0,061	34,7	0,108	393	52,7	89,7

- Carbonatul de sodiu folosit în combinație cu hidroxidul de sodiu, pentru tratamentele preliminare de curățire a materialelor de in, asigură obținerea unor fibre cu rezistențe și individualizări bune, alături de un conținut ridicat de celuloză.

Principala dificultate care s-a ivit în timpul procesului de fierbere a unei partizi de fibre constă în asigurarea schimbului de lichid în mod continuu, pe întreaga masă a materiei prime supuse prelucrării.
La tratarea alcalină a unor partizi mari de fibre, se formează un strat exterior izolant, care îngreunează, sau chiar împiedică pătrunderea flotei în straturile interioare. Folosirea circulației forțate în baia de fierbere, nu rezolvă problema, deoarece, în acest caz, nu se obține o curgere uniformă a flotei prin întreaga masă, flota trece prin fibre, formînd canale cu diametre mai mari sau mai mici.
Experiențele au arătat că fierberea uniformă se poate obține prin așezarea fibrelor în așa fel, încît la probele de masă de 50 -100 g să fie asigurată admisia liberă a lichidului, sau prin tratarea alcalină a fibrelor sub formă de bandă, transportată prin baie cu ajutorul unei serii de cilindri.

3.2.2 - Procedee de curățire alcalină - albire utilizate

Cu o singură fierbere în condițiile moderate, indicate mai sus, urmată de un tratament de albire cu hipoclorit, sau apă oxigenată, cu parametrii limitați de sensibilitatea celulozei, nu se poate însă realiza o curățire și albire satisfăcătoare. Se poate însă repeta un ciclu fierbere - albire, cu obținerea unor rezultate corespunzătoare mai bune, hidrofilia și grad de alb mai mari. In principiu se ajunge pînă la 4 cicluri de fierbere - albire, corespunzător unui grad de alb 4/4 (la un singur ciclu fierbere-albire gradul de alb este 1/4, la două cicluri 2/4, la trei ciclur 3/4).

Ciclurile de fierbere - albire, pot fi aplicate atît asupra liberului de in (fibre), cît și asupra firelor și țesătu-

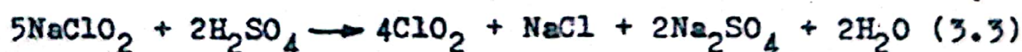
rilor.

Dintre procedeele utilizate curent în albirea materialelor de in și îndeosebi asupra țesăturilor, se menționează:

- Procedeul Bonnet, care cuprinde:
  - o baie de enzime pectolitice
  - o fierbere cu agent de udare și bisulfit de sodiu, la $100^{o}C$;
  - o fierbere sub presiune cu agent de udare și bisulfit de sodiu;
  - albire cu hipoclorit de sodiu și apă oxigenată, în mediu alcalin.
- Procedeul Korte este bazat pe atacul direct al lignopectinelor, prin acțiunea clorului în mediu acid. El se compune din:
  - o fierbere cu carbonat de sodiu;
  - albire cu clor, la pH 5;
  - spălare;
  - albire cu hipoclorit de sodiu în mediu acid și eventual, cu clorit de sodiu.
- Procedeul Koslow, realizat din
  - fierbere alcalină
  - tratament cu clorit de sodiu în mediu acid și eventual, albire cu apă oxigenată.

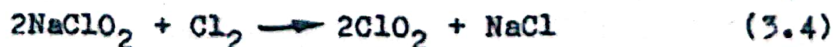
Folosirea cloritului de sodiu are marele avantaj al totalei lipse de reactivitate față de celuloză. In acest sens, el reprezintă un agent ideal, pentru fibrele de in.

Acțiunea de albire pentru fibrele de in, este datorată bioxidului de clor eliberat în mediu acid, cu pH mai mic ca 3, conform formulării:



$$5NaClO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 4ClO_2 + NaCl + 2Na_2SO_4 + 2H_2O \quad (3.3)$$

Se poate obține un randament în bioxid de clor mai bun, dacă se folosește în baie un girator de clor:



$$2NaClO_2 + Cl_2 \longrightarrow 2ClO_2 + NaCl \quad (3.4)$$

Trebuie de menționat că folosirea cloritului de sodiu cu acțiune de albire prin bioxid de clor, se caracterizează prin pericolul toxicității și al corodării utilajului.

Aceste considerente au determinat căutarea procedeelor de albire cu clorit de sodiu în mediu neutru, sau slab acid,

cu folosire de inhibitori de formare a bioxidului de clor.

Din acest punct de vedere, socotim interesante cercetările care au urmărit stabilirea acţiunii diferenţiate a cloritului de sodiu şi bioxidului de clor.

In acest sens s-a urmărit influenţa pH-ului băii de tratare cu clorit, exprimată prin pierderi în greutate; concentraţia cloritului folosit a fost de 2 şi 5%, în condiţiile:

- pH 3, realizat cu acid sulfuric şi respectiv, azotic; actiunea de albire este atribuită bioxidului de clor.
- pH 4,5 - 5, în mediu de acid acetic; acţiunea preponderentă revine cloritului.

Rezultatele, exprimate în pierderi procentuale sînt redate în tabelul3.3.

Tabelul 3.3. - Pierderi în greutate (exprimate în procente), după albirea cu clorit de sodiu în mediu acid.

Concentraţia $NaOCl_2$ (%)	Pirderi în greutate (în %), la		
	pH = 3, realizat cu H_2SO_4	pH = 3, realizat cu HNO_3	pH = 4,5-5 realizat cu CH_3COOH
2	8,06	7,00	5,70
5	8,50	10,60	5,80

Pierderile în greutate, referitoare la substratul celulozic,sînt mai mari în cazul agentului de albire - ClO_2 - eliberat în mediu puternic acid, realizat cu acizii sulfuric şi azotic.

Prin folosirea cloritului de sodiu, la un pH slab acid, se obţine o menajare a fibrei, alături de un efect de curăţire şi albire optim.

Astfel, fig.3.4 ilustrează modul de îndepărtare a impurităţilor fibrei de in, în funcţie de concentraţia cloritului de sodiu.

Figura 3.5. redă indicii fizico-mecanici şi degradarea fibrei tratate, în funcţie de concentraţia cloritului

Scanned with OKEN Scanner

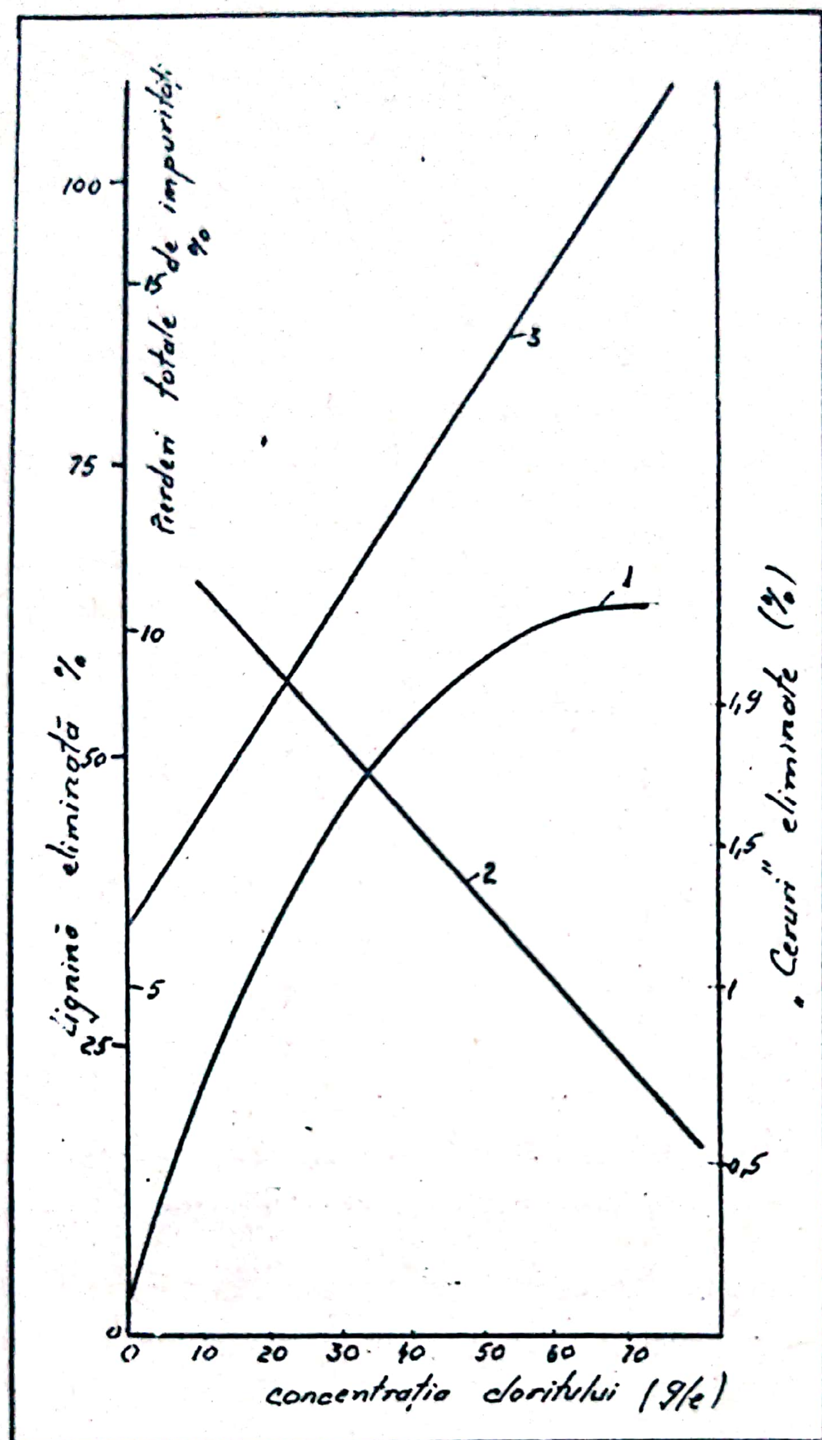


Fig. 3.4. - Influenţa concentraţiei de clorit a băii de albire, în procesul de eliminare a însoţitorilor necelulozici.
1 - degradarea ligninei; 2 - eliminarea cerurilor
3 - pierderile totale de impurităţi.

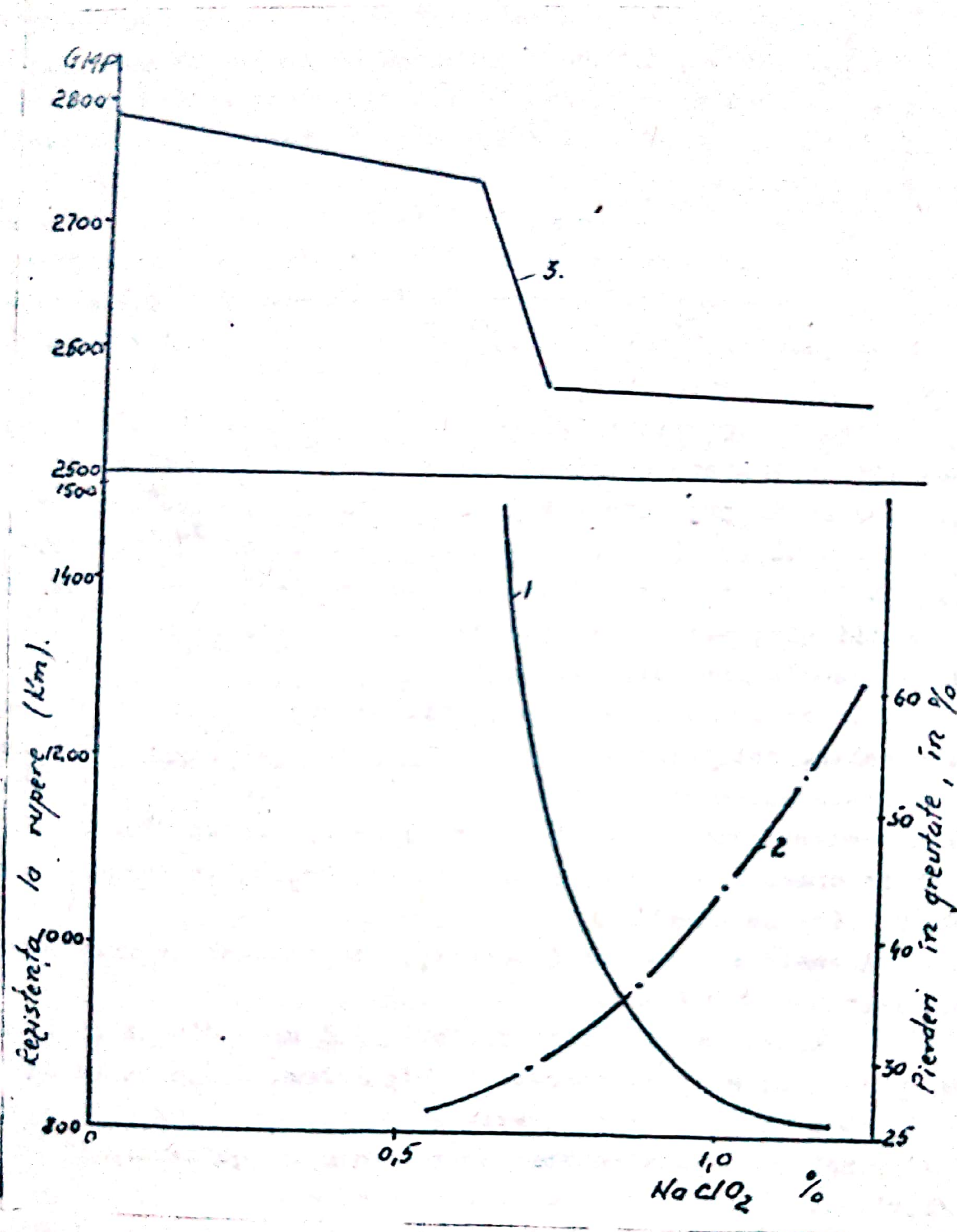


Fig. 3.5 - Influenţa concentraţiei de clorit în baia de albire, asupra unor indici ai fibrei.
1 - Variaţia rezistenţei la rupere; 2 - Evoluţia pierderilor în greutate; 3 - Dependenţa gradului de polimerizare.

Scanned with OKEN Scanner

- Procedee de albire, urmate de tratament alcalin

Plecîndu-se de la premiza că orice procedeu de curăţire a materialelor textile se bazează pe umflarea fibrelor, se consideră că fibrele de in celulozice suferă o umflare reversibilă în lichidele polare, fără ca această transformare să aibă drept consecinţă, o contracţie sensibilă a fibrei.

Fibrele de in se comportă într-o manieră diferită la umflare, după cum au fost în prealabil, hidrolizate sau oxidate. Acizii exercită o acţiune preferenţială asupra membranelor pereţilor secundari. Fibra oxidată, din contra, se umflă mai puternic, de cît fibra naturală.

Aceste observaţii îşi găsesc confirmarea şi în procesul industrial de tratare chimică. Intradevăr, se observă întotdeauna o piedere de presiune a băii de circulaţie, după trecerea prin materialul textil. Această pierdere este cu 67% mai mare pentru băile bazice, faţă de cele acide şi dacă aceste două tipuri de băi sînt alternate, pierderile de presiune observate, sînt în raportul aproximativ de 5/3.

Dintre tratamentele cu clorit de sodiu urmat de tratament alcalin, cel mai extins este procedeul A.T.P.U.L, care constă în tratarea materialului cu clorit de sodiu la pH acid (3), la temperaturi mai mici de 50°C, pînă la epuizarea ClO_2-ului, după care urmează o fierbere alcalină cu Na_2CO_3 la temperatura de 90°C, timp de o oră.

Această succesiune de operaţii se bazează pe următoarele considerente:

- Există o afinitate a cloritului de sodiu în mediu neutru, pentru materiile incrustante ale fibrei de in. Este deci posibil să se acţioneze progresiv şi uniform cu bioxid de clor în mediu acid, la temperaturi joase, chiar cu concentraţii mici de clorit de sodiu.
- Consumul de bioxid de clor este mai rapid şi degradarea substanţelor incrustante este mai omogenă.
- Acţiunea ulterioară în mediu alcalin este facilitată de degradarea preliminară a colorantului oxidat, ceea ce permite folosirea unei băi bazice de concentraţii mai mici şi la durate mai scurte.

Cînd tratamentul începe cu o fierbere alcalină, spălările materialului celulozic umflat, sînt dificile şi lungi.

La acestea se mai adaugă şi faptul că aceste spălări trebuie să fie foarte riguroase, pentru a se elimina totalitatea pectaţilor de sodiu formaţi. In caz contrar, cînd se trece la mediu acid, se produce o precipitare neuniformă a acidului pectic, în masa fibrei. Această redistribuire orientată a acidului pectic, duce la formarea de căi preferenţiale de trecere a soluţiei şi materialul rămîne pătat.

In concluzie, se poate afirma că pentru delignificare, este preferabilă succesiunea albire - tratament alcalin.

- Procedee combinate de albire. Procedeele combinate în două trepte clorit - apă oxigenată s-au extins, în special la albirea fibrelor liberiene. Astfel, pentru iută, s-au obţinut rezultate bune, dacă albirea cu clorit a fost urmată de un tratament cu apă oxigenată, în condiţiile: 0,5% apă oxigenată; pH 10; 80°C, timp de 30 min.

- Un procedeu interesant, util îndeosebi în albirea inului, a fost elaborat prin modificarea succesiunii de operaţii uzuale, şi anume: tratare cu soluţii alcaline fierbinţi; spălare; albire cu hipoclorit; spălare şi declorare; albire cu clorit; spălare; albire cu apă oxigenată; spălare. Această serie de opt operaţii, care implică un timp total de 8 ore şi 30 minute, a putut fi redus la numai patru operaţii, cu un timp total de 5 ore şi 30 minute.

- Această variantă se realizează, fără tratament alcalin preliminar, cu prima operaţie de albire hipoclorit - clorit, într o singură baie, în două faze. Materialul este tratat cu o soluţie de hipoclorit de 3 g Cl/l, la temperatura de 20°C şi pH 11,5. In faza a doua, în aceiaşi baie, se adaugă cloritul de sodiu şi se tratează în continuare materialul, timp de o oră şi jumătate. pH-ul şi temperatura băii de clorit pot fi modificate în funcţie de durata tratamentului anterior cu hipoclorit. Se pot obţine aceleaşi efecte de alb, la o durată a albirii cu hipoclorit de 30 minute cu subsecventă albire cu clorit la 55-65°C şi pH 5,5, ca şi la o durată a prealbirii cu hipoclorit de 60 min., soluţia de clorit avînd pH-ul 4 şi temperatura de 80°C. In cazul duratei mai mari a albirii cu hipoclorit, tratarea cu clorit necesită condiţii mai energice, pH mai mic şi temperatură mai mare, deoarece cantitatea de hipoclorit rezidual care activează albirea cu clorit, este mai mică.

După albirea cu hipoclorit - clorit urmează o spălare şi apoi albirea cu apă oxigenată cu spălarea finală.

Cercetări în legătură cu procedeul menţionat, au plecat de la un material de in cu grad de polimerizare mediu iniţial, de 2480. După albirea normală cu opt operaţii menţionate mai sus, gradul de alb a fost 79%, gradul mediu de polimerizare 1340, factorul de degradare 0,75 iar numărul metric a crescut de la 7,3 - 9,1.

După noul procedeu, elaborat în diverse variante, gradul de alb a variat între 78,2 şi 80,6, gradul mediu de polimerizare între 1830 şi 2065, factorul de degradare între 0,26 şi 0,47, iar numărul metric între 8 şi 8,8.

Principalele avantaje ale noului procedeu sînt:

- efectuarea albirii cu hipoclorit şi clorit într-o singură baie;
- eliminarea tratamentului alcalin preliminar;
- utilizarea raţională a agenţilor de albire cu posibilitatea folosirii unei temperaturi reduse la albirea cu clorit;
- consum redus de agenţi de albire şi apă şi reducerea timpului total.

Trebuie precizat însă că procedeul implică folosirea de aparate cu o bună circulaţie a flotei.

3.2.3. - Orientări actuale în pregătirea-albirea materialelor de in

Procedeele actuale de tratare preliminară şi de albire uzuale pentru fibrele de in sînt complicate şi neunitare. Motivul acestei situaţii se găseşte în aceea că în industria de prelucrare a materialelor de in există două direcţii deosebite:

După unii cercetători, extracţia impurităţilor trebuie efectuată concomitent cu procesul de albire propriuzis. In acest caz se combină tratarea alcalină cu albirea oxidativă. Materialul astfel tratat are un tuşeu relativ moale, asemănător cu al bumbacului, corespunzător articolelor destinate ţesăturilor pentru îmbrăcăminte.

Alţii consideră că tratamentul alcalin nu este necesar şi că este suficientă o simplă albire oxidativă. Tuşeul materi-

alului astfel tratat este aspru, ceea ce îl face corespunzător pentru decoraţii, feţe de masă, etc. Dealtfel, un asemenea tuşeu este considerat caracteristic pentru ţesăturile de in.

Această grupare de tratamente, este redată schematic în figura 3.6.

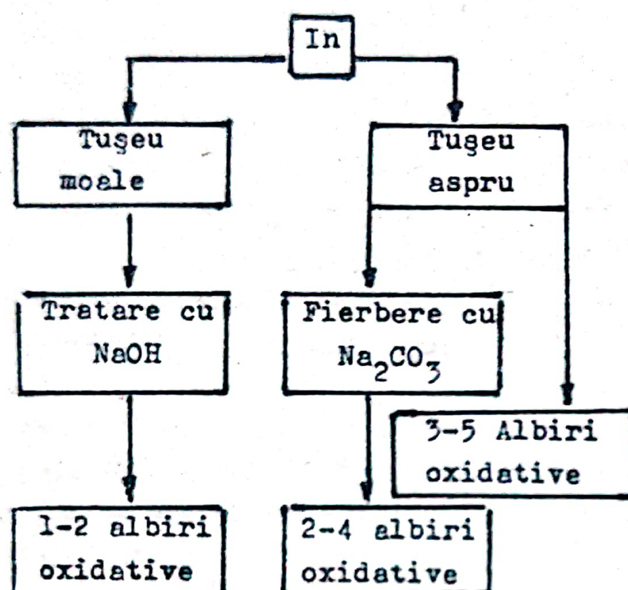


Fig. 3.6 - Tratarea preliminară şi albirea materialelor de in, în condiţii de fulardare - înfăşurare (Pad-Roll).

3.2.3.1 - Modul de lucru pentru obţinerea tuşeului aspru

Desfăşurarea procesului tehnologic este în mare măsură dependent de materialul de tratat.
Pentru obţinerea unui grad de alb de 3/4 şi 4/4 printr-un tratament alcalin cu carbonat de sodiu, se procedează conform schemei 3.7.

La aceste tratamente trebuie evitată folosirea substanţelor chimice care ar putea conferi materialului un tuşeu moale. Astfel, acidularea poate fi executată după fiecare operaţie cu condiţia unui control riguros al tuşeului.

In cazul cînd se renunţă la fierberea alcalină, fluxul tehnologic poate fi stabilit conform schemei din figura 3.8, utilizîndu-se procedeul Pad-Roll, J-box etc.

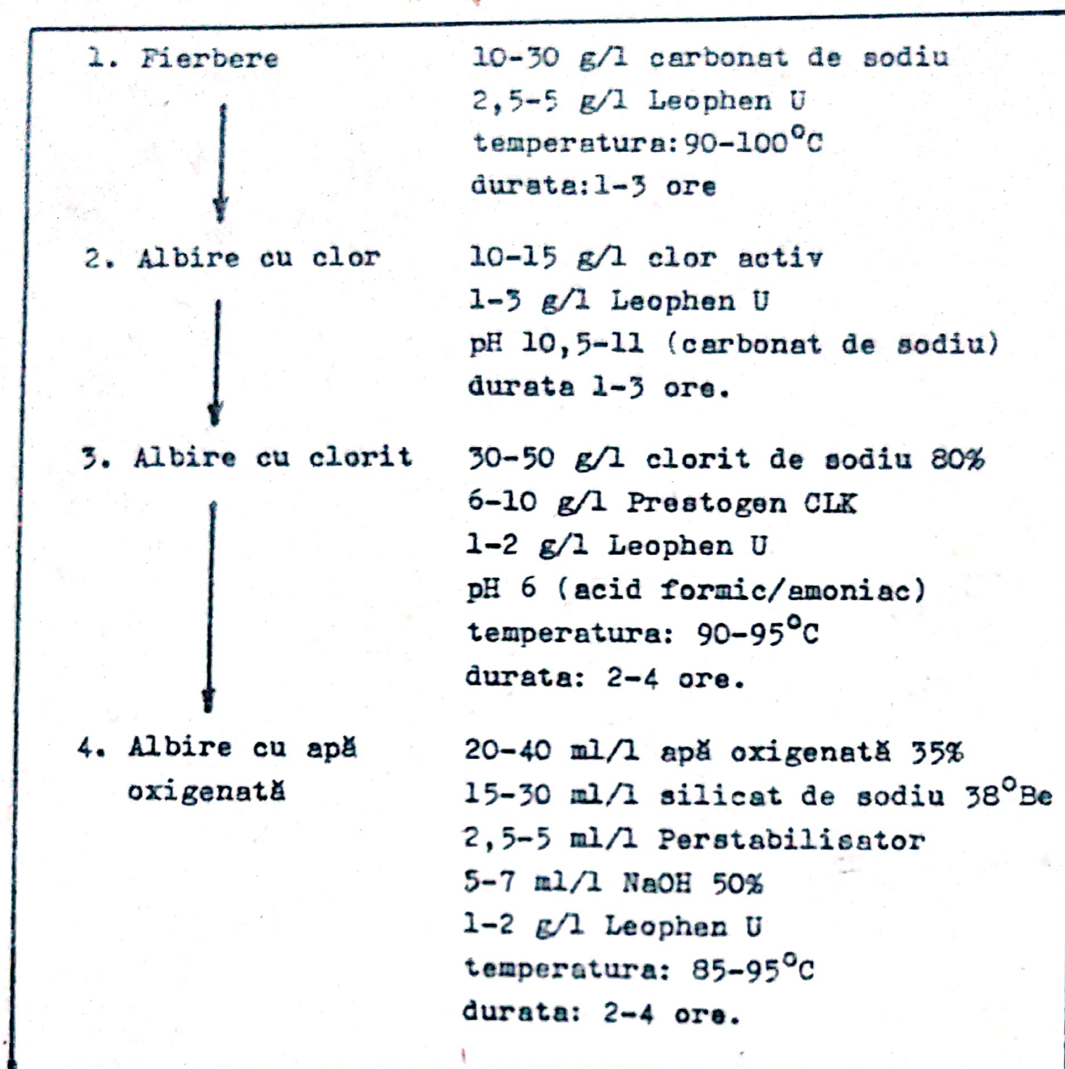


Fig. 3.7 - Tratarea preliminară şi albirea materialelor de in, pentru obţinerea tuşeului aspru. Raport de flotă 1:1.

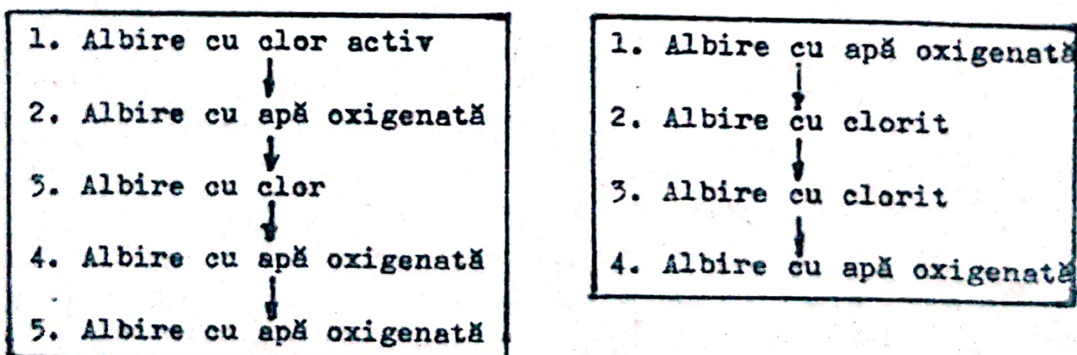


Fig. 3.8 - Tratarea preliminară şi albirea inului cu tuşeu aspru, fără fierberea alcalină.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.3.2 - Modul de lucru pentru obținerea tușeului „moale"

Pentru un tușeu „moale" este necesar un tratament cu hidroxid de sodiu.
Cercetări recente au arătat că tratamentul folosit pînă acum, cu 10-30 ml/l NaOH 50% este încă departe de condițiile optime. Dacă se mențin condiții determinate, acest tratament asigură o în îndepărtare avansată a impurităților, ceea ce duce la un grad de alb inalt. In același timp, materialul se vopsește mai bine, este mai hidrofil și tușeul este mai moale.

Pentru îmbunătățirea tratamentului alcalin, se folosesc produse de tipul Lufibrol KB. Aceasta se datorește influenței Lufibrolului, datorită conținutului său de complexoni, asupra legăturilor dintre ionii metalelor alcalino-pămîntoase și pectinele, care cu ajutorul hidroxidului de sodiu ajung într-o formă solubilă. Astfel, prin dispariția pectinelor, gradul de umflare crește, materialul devenind mai accesibil pentru albirea ulterioară.

De asemenea, s-a constatat că pentru obținerea unor rezultate satisfăcătoare, concentrația hidroxidului de sodiu trebuie mărită. In acest caz, însă apare pericolul formării oxicelulozelor. Intrucît produsul Lufibrol KB are o acțiune reducătoare, prin folosirea sa se evită pericolul menționat.
Gradul de alb astfel obținut este comparabil cu cel rezultat în urma unei albiri oxidative.

In figura 3.9 se prezintă gradul de alb al unei țesături de in, în funcție de cantitatea de alcali și de durata de tratare.
Se constată că o dată cu creșterea cantității de alcalii, gradul de alb se mărește vizibil. La 60 ml/l soluție alcalină 50% ceea ce corespunde la 4,2% hidroxid de sodiu, se obține un rezultat optim.
Referitor la durata de tratare, între 0,5 ore și o oră, precum și între două și trei ore, se remarcă o creștere vizibilă a gradului de alb. Prelungirea duratei de tratare peste trei ore, nu aduce îmbunătățiri esențiale.

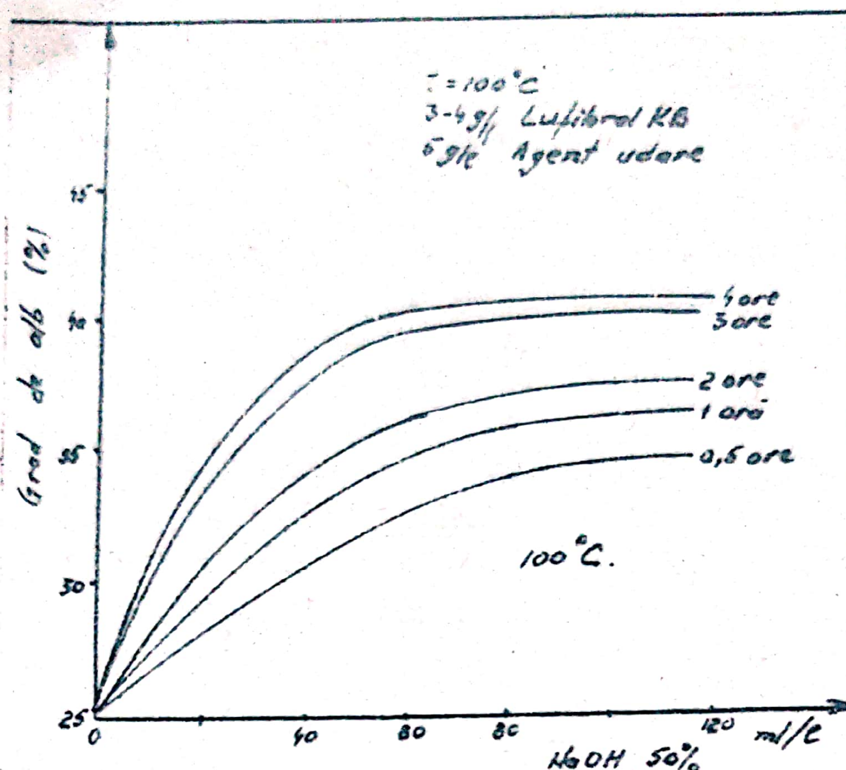


Fig. 3.9 - Gradul de alb în funcție de durată și de cantitatea de alcalii, în condiții Pad-Roll.

In ceea ce privește dependența gradului de alb de Lufibrol KB, aceasta este ilustrată în figura 3.10.
De regulă reultă că un adaos de 30 g/l Lufibrol KB, permite obținerea unui grad de alb optim, conform figurii 3.10.

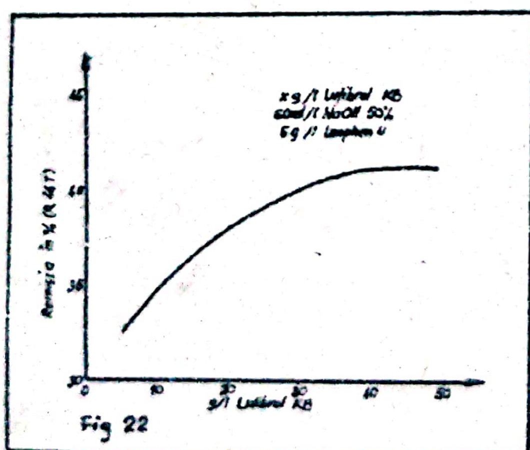


Fig. 2.10 - Influența adaosusului de Lufibrol KB, asupra gradului de alb, în condiții Pad-Roll.

Datorită efectului de extracţie, care este foarte puternic în cazul adaosului de Lufibrol KB în baia de tratament alcalin, rezultă că printr-o oxidare ulterioară, se va obţine un grad de alb superior faţă de procedeele uzuale Fig.3.11

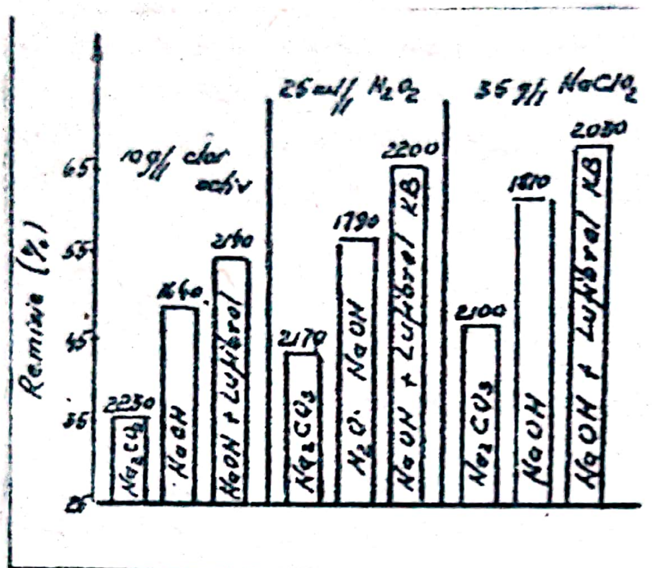


Fig. 3.11 - Efectul de alb obţinut pe materialul pretratat în soluţii alcaline, în condiţii Pad-Roll (după prima treaptă de albire).

Din figură rezultă că prin folosirea de Lufibrol KB, după prima treaptă de albire, se realizează cel mai bun grad de alb. Prin fierberea de hidroxid de sodiu, comparativ cu aceia de carbonat de sodiu, se ajunge la un efect de alb cu cca. 7% mai mare.

Rezultate optime s-au obţinut în cazul cînd albirea s-a efectuat cu clorit de sodiu, după tratarea prealabilă în soluţie de NaOH şi Lufibrol KB.

In ceea ce priveşte gradul de polimerizare (reprezentat prin cifrele de pe coloane), se observă că în cazul fierberii în soluţie de NaOH, ele scad cu 200 -500 unităţi. Pentru orientare, se consideră că gradul de polimerizare iniţial a fost de 2.500 - 2.700.

Dacă se aplică o a doua treaptă de tratare oxidativă, se realizează un grad de alb, pentru varianta unei pretratări cu Lufibrol KB, de 3/4 - 4/4.

Capitolul 4 - FIXAREA MATERIALELOR DIN FIBRE CELULOZICE

4.1 - Efectele umflării asupra țesăturii;mecanismul contracției

In timpul trecerii țesăturii din stare uscată în stare udă, umflarea fibrei celulozice, care are drept consecințe creșterea diametrului și scăderea lungimii fibrei, declanșează contracția țesăturii. In această împrejurare se produce o scădere treptată a dimensiunilor țesăturii, fenomen care se petrece în domeniul elastic al alungirii fibrelor, în măsura în care tratamentul umed se desfășoară, pe cît posibil, fără tensionare.

Revenirea fibrei la lungimea sa inițială depinde de modul de asamblare a acesteia în fir sau țesătură, deci de structura țesăturii.

Dacă la udarea țesăturii, distanța dintre firele de bătătură se menține, drumul firului de urzeală va crește, din cauza umflării bătăturii.

Din punct de vedere energetic este totuși mai ușor pentru firele de bătătură să se apropie și astfel să se mențină lungimea inițială a firului de urzeală. Această mișcare corespunde cu contracția țesăturii.

O altă posibilitate ar fi aceia în care firele de urzeală sînt întinse. Dacă s-ar întîmpla așa, ondularea firelor de bătătură ar trebui să crească considerabil. Din punct de vedere energetic acest lucru este dificil și ar introduce tensiuni în bătătură; astfel încît practic, în concordanță cu finețea fibrelor, cu modulul relativ, cu desimea și finețea firelor de urzeală și de bătătură, contracția este distribuită între cele două direcții, cu o creștere a ondulării în ambele sisteme de fire. S-a calculat că acest mecanism explică contracția la udare, de cca. 10% pentru țesăturile de bumbac; efectul este chiar mai mare pentru țesături de viscoză, de mare umflare.

Trebuie avut în vedere însă și ceea ce se întîmplă, mai departe, în procesul de uscare.
Dacă structura inițială a țesăturii este stabilă la uscare, firul se va dezumfla și țesătura va reveni la dimensiunile sale originale, aceasta reprezentînd contracția reversibilă, în starea uscată și cea udă.

Mult mai frecvent însă starea originală a țesăturii, mai cu seamă dacă se pleacă de la țesătura crudă, are tensiuni importante în special în direcția urzelii. In acest caz, umflarea fibrelor declanșează un mecanism care permite relaxarea acestor tensiuni, cu formarea unei structuri a firelor de urzeală și bătătură mai puțin tensionată, mult mai ondulată.

4.1.1. - Relaxarea tensiunilor în țesătură

Este evident că considerarea umflării firelor în țesătură conduce inevitabil la problema relaxării lor în țesătură. Acest lucru provine din faptul că tensionarea țesăturii este datorată în mare măsură dezondulării firelor componente, în timp ce comportarea la umflare a acestora conduce inevitabil la ondularea lor.

Trebuie subliniat că deși tensionarea țesăturii rezultă din distorsiunea întregii structuri, totuși, în ultimă instanță, tensiunile sînt localizate în fibre individuale și ele trebuie îndepărtate din acestea.

La țesături ca și la fire există posibilitatea unei game largi de comportări la relaxare, care reflectă balanța dintre forțele de restabilire și frînele fricționale. Astfel, la o țesătură din fibre de mare extensibilitate și modul mic forțele aplicate în timpul prelucrării vor determina tensiuni mai mari în fibră. De asemeni, modulul mic și deci forța de restabilire mică ale unor asemenea fibre vor face improbabilă o relaxare totală într-un singur singur tratament umed.

O altă piedică pentru relaxarea ușoară a unei astfel de țesături o constituie blocarea structurii în stare udă, datorită umflării. Acest lucru determină, pe de o parte, transmiterea completă la fibră a forțelor aplicate în stare udă și, pe de altă parte, relaxarea mai dificilă a tensiunilor rezultate. Astfel, în practică, relaxarea completă a tensiunilor se produce progresiv, în primele spălări succesive (relativ puține). In timpul acestor prime spălări, umflarea și dezumflarea laterală, repetată a fibrelor, generează suficient spațiu în structura țesăturii pentru a ușura relaxarea.

Trebuie remarcat că pentru toate țesăturile există o relaxare inițială declanșată la prima udare la prelucrare din finisare. Aceasta este o relaxare complexă, în care factorii majori sînt relaxarea fibrelor tensionate și relaxarea țesăturii tensi-

onate, astfel încît să rezulte fire de urteală şi bătătură mai ondulate. Acest ultim efect este cel mai mare şi este determinat de umflarea transversală a fibrelor.

Pentru un alt caz al fibrelor cu alungire redusă şi modul mare, relaxarea tensiunilor este aproape completă la prima uscare. Modificările ulterioare ale dimensiunilor sînt minore şi reflectă, în general, condiţiile particulare ale experimentului. Astfel, dacă o ţesătură este uscată în stare liberă, necălcată, ea va păstra structura formată în stare udă-umflată. Călcarea, totuşi, va mări dimensiunile ţesăturii prin îndepărtarea ondulării firelor, mai cu seamă dacă se foloseşte o acţiune de glisare. In acest caz, diferenţa între starea ţesăturii udate şi uscate liber, pe de o parte, şi starea celei udate şi călcate, pe de altă parte, reflectă dezvoltarea ondulării reversibile, din cauza umflării libere.

Pentru fibre cu alungire mare şi cu modul mic, relaxarea este incompletă la primul stadiu de spălare-uscare şi continuă la spălările următoare. Se produc deci relaxări întîrziate şi se poate considera astfel o contracţie progresivă.

Cercetările au arătat că efectul direct al umflării, care determină creşterea ondulării firului, precum şi amploarea şi uşurinţa, vor depinde în mare măsură de structura ţesăturii. Efectul contracţiei progresive este cu atît mai mare, cu cît ţesătura este mai densă. Astfel, spaţiile înguste dintre firele de urzeală şi bătătură determină efecte de umflare - contracţie progresive mai mari şi invers, structuri mai deschise, mai afînate, vor desfăşura aceste efecte într-un grad mai mic.
Pe de altă parte, o creştere a fineţei, o torsiune mai mare a firului şi o densitate mai mare de fire, favorizează contracţia progresivă.

Toţi aceşti factori reduc mobilitatea fibrelor şi fac relaxarea mai dificilă.

Revenind la influenţa alungirii şi a modulului asupra contracţiei, trebuie subliniat că aceasta se reflectă în procesele de finisare udă în felul următor: Cu cît modificarea lungimii fibrei pe unitate de forţă este mai mare, cu atît deformarea este mai puternică. In esenţă, deformarea fibrei în reţeaua firului este determinată de caracteristicile curbei forţă - alungire.

Solicitările de tensionare în operaţiile de finisare, se răsfring desigur şi asupra firului şi ţesăturii, rezultînd astfel un complex de tensiuni latente, în toate treptele structurale ale ţesăturii (fibră, fir ţesătură).

Toate fibrele celulozice sînt deformate mai uşor în stare udă, de cît în stare uscată şi acest lucru implică conducerea proceselor de finisare în stare udă cu tensionări minime.

In figura 4.1 sînt redate diagramele forţă-alungire, în stare udă, pentru fibrele celulozice.

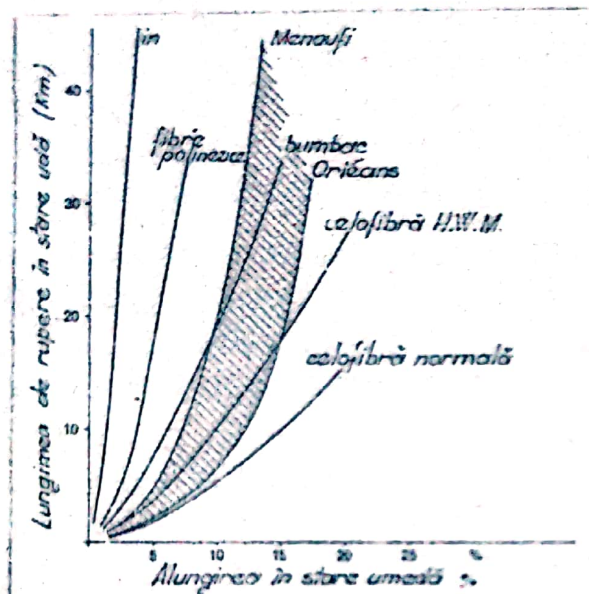


Fig. 4.1 - Diagrame forţă - alungire, penrtru diferite fibre

Diagramele indică că inul are cea mai mică deformabilitate pe unitate de forţă.
Domeniile de alungire la bumbac corespund variaţiilor calitative ale diferitelor sorturi. Pentru celofibra normală, curba are alura cea mai plată, ceea ce demonstrează că este fibra cea mai puţin deformabilă.

Celofibrele de tip modal, în special tipurile polinozice, dar şi cele cu modul înalt în stare udă, prezintă modificări de lungime mai mici.
Plecînd de la ţesătura crudă, se observă că contracţia de suprafaţă a celofibrei este cu 9% mai mare de cît cea a bumbacului; contracţia materialelor din fibre polinozice este apropiată de cea a bumbacului, iar a fibrelor cu modul înalt în stare udă se situiază între bumbac şi celofibră.(figura 4.2)

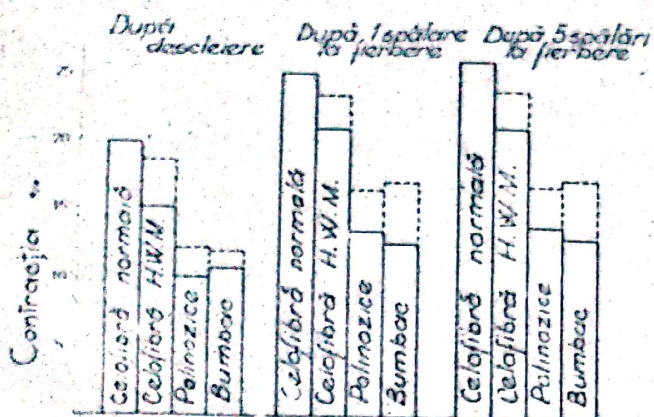


Fig. 4.2 - Contracţii progresive, pentru ţesături cu aceiaşi structură, dar din diferite fibre celulozice. (Contracţiile se referă la suprafaţa ţesăturilor.)

4.2. - Obiectivele şi mecanismul fixării

In cadrul bumbacului, prin fixare se înţelege eliminarea tensiunilor latente din ţesătură şi atingerea unei stări de energie minimă pentru fiecare fibră din produs.

Tensiunile latente sînt responsabile pentru următoarele efecte nedorite:

- contracţie;
- şifonare după udare;
- deplasarea firelor în ţesătură;
- rolarea lizierelor;
- rigidizarea (înăsprirea) tuşeului;
- revenirea din şifonare redusă.

Tensiunile acumulate în fir şi ţesătură în operaţiile de urzire, încleiere, ţesere şi mai apoi în primele operaţii ude din finisare, se acumulează în cea mai mare parte la nivelul fibrei. Cel puţin la unele fibre, sub acţiunea forţelor de tensionare declanşate la umflare, se poate atinge punctul de rupere.

Influenţa umflării este importantă atît pentru acumularea energiei de tensionare, cît şi pentru îndepărtarea ei. In apă, o fibră se umflă cu 25-40% şi se contractă cu aproximativ 2%. Contracţia ţesăturii depinde de structura ei. Pentru o ţesătură normală, o contracţie de 10% se poate atribui umflării şi eliminării tensiunilor latente.

Teoretic, contracţia de umflare este aproape complet reversibilă, dar în practică forţele de fricţiune şi posibile de migrări de fibre, pot împiedica recuperarea totală a dimensiu-

nilor iniţiale şi acestea pot explica efectul de contracţie.
In plus, un grad mare de umflare poate deveni un factor inhibitor al unei relaxări eficiente a tensiunilor incluse în ţesătură, din cauză că structura ţesăturii devine blocată de umflare.

Ca o consecinţă, relaxarea se produce numai în timpul dezumflării la uscare, dar nu se poate conduce la obţinerea unei structuri stabile a fibrei sau a ţesăturii,în special atunci cînd diferite părţi ale ţesăturii sînt uscate neuniform.
In realitate, situaţia este şi mai complicată deoarece în cazul cînd ţesătura este comprimată, ca o consecinţă a umflării, acest lucru va asigura un transfer puternic al tensiunilor în ţesătură, conducînd la formarea unor tensiuni mai mari în timpul proceselor ude. In consecinţă, un obiectiv dorit trebuie să fie reducerea gradului de umflare în apă.

4.2.1. - Indepărtarea tensiunilor

Tensiunile acumulate în ţesătură sînt eliminate prin umflare în stare netensionată ceea ce determină în final, o contracţie a ţesăturii.

Gradul în care se produce eliminarea tensiunilor, depinde de o serie de factori, dintre care cei mai importanţi sînt următorii:

- mărimea spaţiului de care dispune fiecare fibră pentru a reveni la conformaţia cu tensiuni zero;
- severitatea relativă a condiţiilor în care s-au introdus tensiunile, în comparaţie cu cele în care se face eliminarea lor. De exemplu, nu se pot îndepărta tensiuni produse în condiţiile de umflare mari, prin condiţii de umflare mai slabe.

4.2.2. - Mecanismul fixării

Dacă prin fixare se înţelege -la ţesăturile celulozice - obţinerea unei stabilităţi dimensionale, atunci mecanismul fixării poate fi formulat prin înlăturarea tensiunilor, prin ruperea legăturilor de hidrogen într-un proces de umflare şi refacerea unor noi legături de hidrogen în forma relaxată a produsului textil în procesul de dezumflare.

Un agent puternic de umflare pentru bumbac este de fapt un „spărgător" al legăturilor de hidrogen. El atinge mai multe suprafeţe şi permite o realiniere mai amplă a structurii fibrei. Dacă fibra este supusă tensionării în timpul umflării, atunci structura ei se aranjează în conformitate cu această tensiune.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă tensionarea este menţinută în timpul dezumflării, această rearanjare este fixată prin refacerea unui număr mare de legături de hidrogen şi de aceea, nu se pot îndepărta în întregime tensiunile înmagazinate.

In esenţă, dacă fibra este complet relaxată în prezenţa unui agent de umflare puternic, atunci tensiunile pot fi îndepărtate complet. Situaţia este în mare măsură analoagă cu termofixarea fibrelor sintetice, unde se obţine o „umflare" la temperaturi mai mari şi o tensiune realizată la o temperatură mai mare, nu poate fi îndepărtată la o temperatură mai mică.

Metodele de realizare a fixării bumbacului, au la bază o contracţie controlată prin:

- agenţi de umflare (de exemplu mercerizarea);
- fixarea prin reticulare;
- ajustarea mecanică a structurii ţesăturii.

4.3. - Fixarea cu agenţi de umflare alcalini

4.3.1. -Mercerizarea clasică cu hidroxid de sodiu

In anul 1950, J.Mercer, considerat de englezi părintele chimiei textile, a brevetat trei agenţi de umflare pentru bumbac sau in şi anume: soluţii de hidroxid de sodiu, de acid sulfuric şi clorură de zinc.

Este cunoscut că dintre cei trei agenţi menţionaţi, hidroxidul de sodiu devenit curînd baza unuia dintre cele mai răspîndite tehnologii de finisare a bumbacului, este cel mai folosit agent de umflare pentru materialele celulozice.

In procesul de mercerizare, sub influenţa hidroxidului de sodiu concentrat, se produc modificări fizice şi structurale, care conduc la îmbunătăţirea sau apariţia unor proprietăţi ale materialelor.

Prin mercerizare, în fibrele de bumbac se produc cel puţin trei schimbări permanente în proprietăţile acestora şi anume:

- creşterea în diametru, sau umflarea permanentă;
- scurtarea în lungime (contracţia), cînd mercerizarea se realizează fără tensiune;
- creşterea de zone amorfe în structura fină a fibrei, în detrimentul reţelei cristaline.

Schimbarea aceasta din urmă, cel puţin teoretic, dă naştere unor modificări importante în proprietăţile fizice şi chimice ale

fibrei, în special în ce privește alungirea și susceptibilitatea față de tratamentele de finisare în mediu umed. In general, la fibrele care conțin o proporție mai mare de zone amorfe - ca urmare a mercerizării - se constată o absorbție mai mare de colorant, apă, diferite soluții.

Utilizînd tensionarea la mercerizare, se constată o tendință de a restrînge contracția, umflarea și transformarea zonelor cristaline în zone amorfe. Totuși, se pare că în anumite condiții, dacă nu se aplică tensionarea, se obține o scădere maximă a gradului de cristalinitate, concomitent cu scăderea proprietăților tensionale ale fibrelor.

Dacă tratamentul cu hidroxid de sodiu - efectual la nivel de cercetare fundamentală - asupra fibrelor arată îmbunătățirea însușirilor elastic și de rezistență, modificări reflectate în röentgenograme, mercerizarea industrială convențională, de peste 100 ani, are numai un efect de suprafață, reflectat în creșterea luciului, a devenit obiectivul urmărit în industrie. In subsidiar, se obține și o creștere a randamentului tinctorial.

In explicarea acestor modificări, trebuie considerat în primul rînd faptul că sub acțiunea hidroxidului de sodiu, fibra de bumbac manifestă o puternică tendință de contractare, constatîndu-se la microscop, în același timp, o tendință de desrăsucire a ei.

Contractarea este de fapt rezultatul umflării fibrelor în soluții de hidroxid de sodiu, care pătrund nu numai în spațiile dintre mănunchiurile de fibrile, ci și în fibrilele elementare.

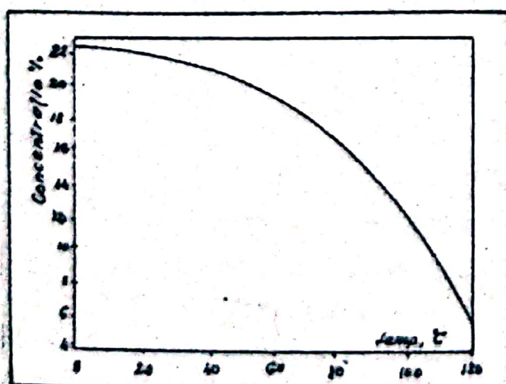


Fig. 4.3 - Contracția fibrei de bumbac, în soluții de hidroxid de sodiu 25%, la diferite temperaturi.

Tendinţa de contractare este împiedicată în mercerizare, de tensionare, aplicată fie în cursul contactului materialului textil cu hidroxidul, fie imediat după aceia. Atingerea scopului practic al mercerizării depinde de modul în care are loc umflarea fibrelor şi de tensionarea la care este supusă fibra în timpul umflării, clătirii şi uscării după mercerizare.

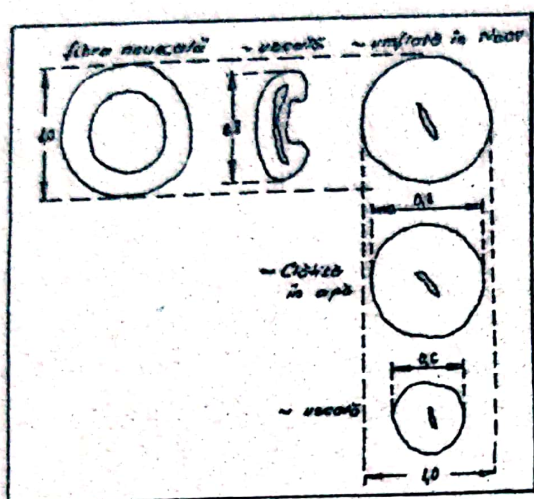


Fig. 4.4 - Schimbarea formei secţiunii transversale, în mercerizare

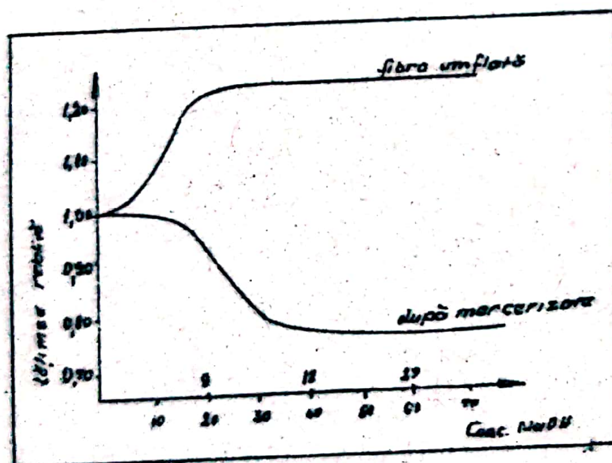


Fig. 4.5 - Variaţia diametrului relativ al fibrei de bumbac, sub influenţa soluţiei de hidroxid de sodiu.

Figurile 4.4 şi 4.5 redau modificările care au loc în fibra de bumbac, începînd cu fibra nativă (încă neuscată), pînă în mercerizare. Ele sînt însă relative, pentru că se referă la fibre coapte, cu peretele primar întreg. Fibrele mai puţin coapte au o formă mai plată după uscare şi după mercerizare, nu devin total cilindrice.

Alături de gradul de maturitate şi integritate a perete-

lui primar, cei mai importanţi factori sînt gradul de tensionare al fibrei şi temperatura soluţiei de tratare.

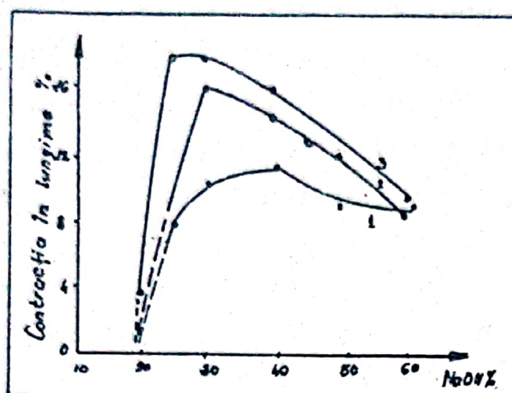


Fig. 4.6 - Influenţa tensionării asupra contracţiei longitudinale.

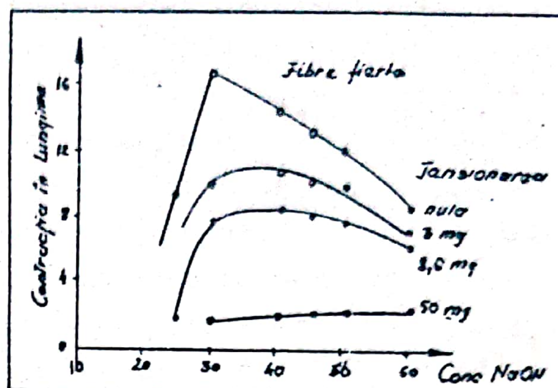


Fig. 4.7. - Acţiunea parametrilor de mercerizare, asupra contracţiei.

1 - fibră de bumbac crud

2 - fibră de bumbac fiert

3 - fibră de bumbac degradată fizic.

In mercerizare are loc, alături de micşorarea însemnată a torsionării fibrei, cu formarea secţiunii circulare mai netede şi îngroşarea peretelui primar al fibrei. In urma acestor fenomene, efectul de luciu este mărit. Astfel, cu cît forma secţiunii fibrei este mai apropiată de un cerc, cu atît efectul de luciu este mai mare. S-a stabilit corelaţia dintre gradul de luciu şi raportul diametrelor maxim şi minim al secţiunilor transversale. Gradul de luciu creşte cu cît acest raport este mai mic, apropiindu-se de valoarea 1.

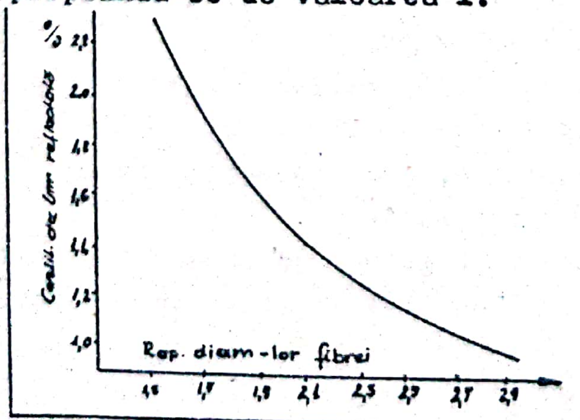


Fig. 4.8. - Variaţia luciului în funcţie de raportul diametrelor fibrei.

Sub influenţa mercerizării, acest raport se micşorează în mare măsură şi se măreşte astfel intensitatea luminii reflectate, dar în acelaşi timp se modifică şi calitatea luminii reflectate. Datorită îngroşării peretelui fibrei, se măreşte drumul parcurs de lumină în aceasta şi din această cauză, fibra mercerizată pare mai închisă la culoare de cît cea nemercerizată. Fenomenul este analog cazului unei soluţii de colorant într-o capilară, caz în care coloraţia pare mai deschisă de cît în cazul în care se găseşte într-un cilindru cu diametru mai mare.

In urma mercerizării se obţine şi creşterea rezistenţei la rupere a fibrelor şi firelor (pînă la 50%) şi a ţesăturilor (pînă la 15%). In cazul firelor şi ţesăturilor, acest efect este determinat de contracţia fibrelor şi a coieziunii mai mari dintre ele.

In cazul fibrelor, creşterea rezistenţei la rupere nu poate fi explicată prin simple efecte de orientare moleculară. In timpul mercerizării se produce umflarea laterală şi contracţia longitudinală în fibrilele elementare cristaline din fibra de bumbac şi această contracţie rămîne chiar după tensionarea următoare, care îndreaptă spiralele şi înlătură răsucirile. Astfel, în fibra tratată descreşte orientarea la nivelul molecular, dar creşte orientarea la nivel microfibrilar.
De asemeni, trebuie luat în consideraţie faptul că rezistenţa fibrelor crude este influenţată în mare măsută de dezordonarea care are loc la uscarea fibrei de bumbac. Măsura creşterii rezistenţei la rupere este determinată de modul în care tratamentul cu hidroxid de sodiu poate înlătura aceste puncte de dezordine din fibră, produse la uscare. In această privinţă s-a stabilit că la sortimentele de bumbac cu rezistenţă iniţială mai mare, creşterea acesteia a fost mai mică de cît în cazul fibrelor cu rezistenţa la rupere iniţială mai mică.
In plus, mercerizarea provoacă pe lîngă creşterea rezistenţei la rupere, o uniformizare a rezistenţelor fibrelor.

La mercerizarea cu tensionare, spre deosebire de cea fără tensionare, alungirea la rupere scade.

Din diagramele ilustrate în fig. 4.9 se observă că atît rezistenţa la rupere cît şi alungirea sînt puternic influenţate de contentraţia şi temperatura soluţiei de tratare. Valorile maxime ale acestor indici, se obţin la temperaturi de tratare de

8°C şi de concentraţii de hidroxid mai mari de 25%.

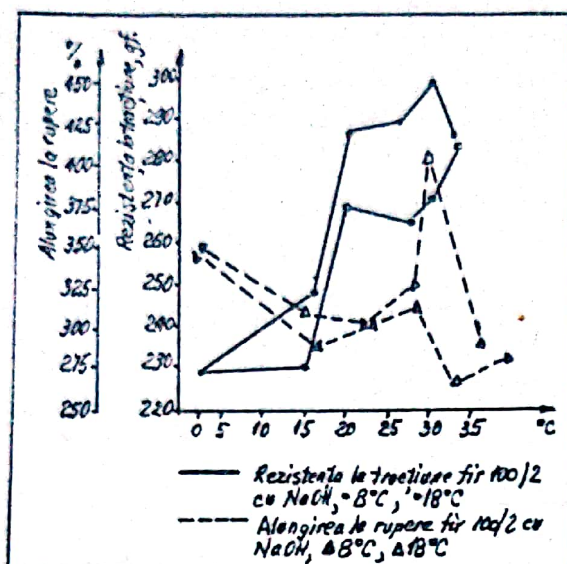


Fig. 4.9 - Influenţa concentraţiei soluţiei de hidroxid de sodiu asupra alungirii la rupere şi rezistenţei la tracţiune.

Decristalizarea fibrelor realizată de soluţia de hidroxid de sodiu provoacă o creştere a reactivităţii şi afinităţii faţă de coloranţi. Imbunătăţirea acestor caracteristici prin mercerizare se datoreşte şi măririi spaţiilor intramoleculare ale celulozei native, care uşurează asfel pătrunderea moleculelor de colorant. In realizarea acestui obiectiv, un rol important revine concentraţiei de hidroxid de sodiu, cele mai bune rezultate obţinîndu-se cu o soluţie de 413 g/l (figura 4.10)

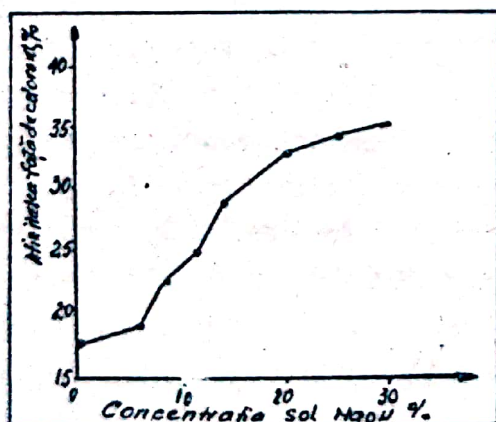


Fig. 4.10 -Corelaţia dintre afinitatea faţă de coloranţi şi concentraţia soluţiei de NaOH.

Aceste concentraţii optime pentru mărirea afinităţii faţă de coloranţi, corespunde de asemeni şi pentru obţinerea luciului, a vioiciunii şi intensităţii vopsirilor. In unele cazuri se tratează materialul textil cu hidroxid de sodiu, fără a se urmări

efectul de mercerizare, folosindu-se soluţii concentrate, de 145 -190 g/l NaOH, rezultînd astfel economii de coloranţi, în valoare cantitativă de 15-40%, în funcţie de intensitatea vopsirii.

Prin aplicarea tensionării în timpul tratării cu soluţia de mercerizăre, afinitatea faţă de coloranţi scade.

In consecinţă, este necesar să se stabilească valoarea tensionării, pentru obţinerea luciului şi afinităţii faţă de coloranţi, corespunzătoare materialului prelucrat.
De asemeni, afinitatea faţă de coloranţi este puternic influenţată de temperatura de uscare după mercerizare, conform fig.4.11

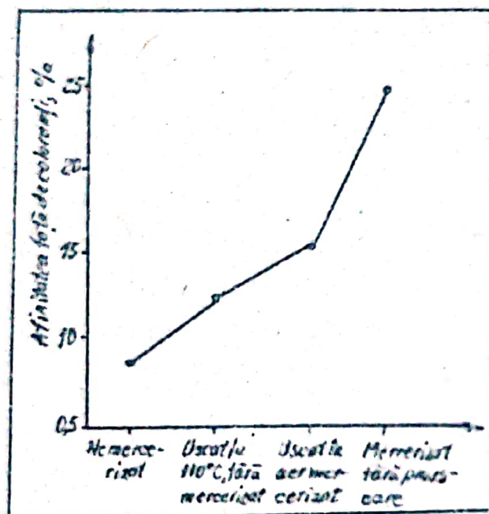


Fig. 4.11 - Influenţa uscării înainte de vopsire, asupra afinităţii faţă de coloranţi.

Cu cît temperatura de uscare finală este mai ridicată, cu atît afinitatea faţă de coloranţi este mai mică.
Deci, pentru îmbunătăţirea acestei caracteristici, se recomandă vopsirea fără uscare intermediară.

Prin tratarea cu soluţii concentrate de hidroxid de sodiu se obţin efecte pozitive şi asupra vopsirii bumbacului mort, sau imatur.

4.3.1.2 - Consideraţii practice la mercerizarea clasică

In alegerea unui regim tehnologic optim pentru un caz dat - înţelegînd un sort de bumbac - efectul poate fi urmărit prin influenţa parametrilor asupra mărimii contractării firelor sau ţesăturilor şi a gradului de luciu.

S-a stabilit că în procesul de mercerizare, din punctul de vedere al pătrunderii soluţiei de tratare, cei mai importanţi

parametri sînt: viscozitatea soluţiei de tratare (η) - deci concentraţia acesteia - gradul de umflare a fibrelor (Z), timpul (t) şi tensionarea (S).

Din rezultatele experimentale s-a stabilit următoarea relaţie empirică:

$$P = 20\ \frac{\eta Z^2}{t - 1}\ (\lg S - 1{,}16) \qquad (4.1)$$

unde P este procentul de fire nemercerizate.

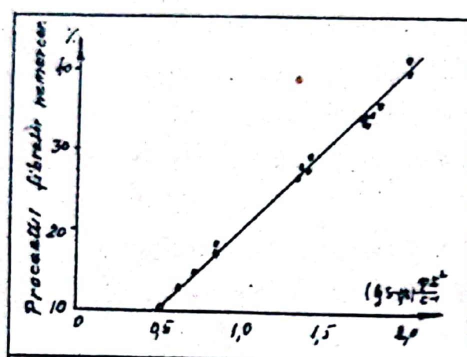


Fig. 4.12 - Variaţia procentului de fire nemercerizate, în funcţie de parametrii procesului de mercerizare.

Deci, din punctul de vedere al pătrunderii reactivului de mercerizare în fibră, atît umflarea fibrelor, dar şi viscozitatea soluţiei de mererizare trebuie să fie minime. Durata tratamentului trebuie să fie suficient de mare, iar tensionarea puternică să fie evitată.

Viscozitatea soluţiei, cît şi umflarea fibrelor pot fi micşorate prin ridicarea temperaturii, dar în acest mod, se influenţează negativ asupra luciului.

Tratamentul cu substanţă alcalină se desfăşoară cu eliberare de căldură. Cu cît este mai concentrată soluţia de NaOH, cu atît este mai mare cantitatea de căldură eliberată. De exemplu, la o concentraţie de 5,04 NaOH se elibereazâ 12,96 cal/gram respectiv, la 18,14 % NaOH, se eliberează 30,56 cal/gram

Concen..aţia hidroxidului de sodiu la care se realizează gradul maxim de mercerizare (luciu şi contractare maximă), are o valoare mică la o temperatură scăzută şi creşte la creşterea temperaturii. In consecinţă, cu cît temperatura este mai scăzută, cu atît este mai mare gradul de mercerizare, pentru orice concentraţie dată, de hidroxid de sodiu.

Deci, în anumite limite, concentraţia hidroxidului de

sodiu şi temperatura pot acţiona ca factori interşanjabili în producerea unor efecte de mercerizare comparabile, dacă nu chiar identice. Aşa de exemplu, acelaşi efect se obţine cu o soluţie de 18 - 25% la 15 -20°C, ca şi cu o soluţie de 12,5 - 16% la 2,2 - 8,8°C, sau cu o soluţie de 6,5% la -10°C.

Considerînd toate aceste aspecte, s-au stabilit următoarele valori pentru parametrii mercerizării: concentraţii de 250 - 300 g/l NaOH, temperaturi de 18 - 20°C, durata de 1-3 min. şi tensionări de 3 - 5% faţă de lungimea iniţială.

Trebuie considerat faptul că tensiunea superficială a soluţiilor de hidroxid de sodiu folosite în mercerizare este de 100 dyn/cm., faţă de 73 dyn/cm. a apei. Deci procesul de udare şi de pătrundere, este mult îngreunat Considerîndu-se şi timpul scurt de mercerizare, este necesară adăugarea de agenţi de udare în soluţia de mercerizare.

Principial, este posibilă folosirea agenţilor tensioactivi insolubili, alături de un alt compus, care să faciliteze dispersarea lor în soluţia alcalină (fenolii).
Astfel, un amestec de crezoli, ciclohexanoli şi derivaţi glicolici, este cunoscut sub denumirea de Mercerol, Timerol.

Efectul auxiliarilor adăugaţi în soluţia de mercerizare se poate evidenţia prin observarea vitezei de contractare a firelor, conform figurii 4.13.

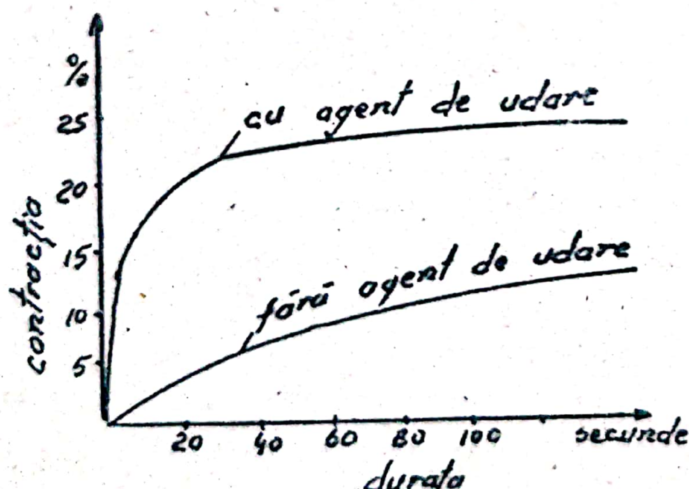


Fig. 4.13 - Contracţia unui fir de bumbac în soluţia de NaOH 300 g/l.

Pe de altă parte este utilă folosirea în mercerizare, a unor solvenţi, care uşurează acţiunea hidroxidului, prin solvirea cerurilor bumbacului. Acţiunea hidrotropă a fenolilor se exercită şi asupra acestor solvenţi.

Mercerizarea materialelor poate fi efectuată în cadrul fluxului tehnologic, pe material crud, descleiat, tratat alcalin albit, vopsit, umed sau uscat.

Mercerizarea materialelor crude, în stare uscată, prezintă avantajele nediluării soluţiei de mercerizare şi a renunţării la o spălare energică finală, restul de alcalii rămas în material servind la tratamentul alcalin ulterior. Dezavantajul important constă în necesitatea folosirii unei cantităţi mari de produse de udare şi în impurificarea rapidă a soluţiei de mercerizare. Procedeele se folosesc la mercerizarea firelor.

Orice tratament alcalin de curăţire, preliminar mercerizării, atrage după sine o scădere a luciului. Acesta poate fi îmbunătăţit însă, prin acidularea intermediară după fierbere.

Uscarea intermediară nu îmbunătăţeşte luciul, el fiind similar cu cel obţinut prin mercerizarea materialului în stare umedă. In acest caz este necesară o stoarcere preliminară temeinică, pentru asigurarea repartizării uniforme a umidităţii şi deci a efectului de mercerizare şi de asemeni, pentru prevenirea diluării şi a încălzirii prin diluare, a soluţiei de lucru.

4.3.1.3. - <u>Deficienţele procesului de mercerizare clasică.</u>

Soluţia de hidroxid de sodiu aplicată în condiţiile clasice ale mercerizării, la temperaturi joase, este viscoasă şi are o activitate de suprafaţă redusă.

Pe de altă parte, dacă mercerizarea se realizează pe materialele crude, deci hidrofobe, viteza mare de umflare a straturilor exterioare ale fibrei, conduce la împiedicarea pătrunderii uniforme a agentului în fibră şi fibra este blocată.

De altfel şi torsiunea firului şi geometria ţesăturii se opun la un efect de umflare uniform. In condiţiile practice, nu este posibilă o contracţie completă; în ţesătură există mai puţin spaţiu disponibil care să corespundă diametrului mărit al fibrei şi să permită dezrăsucirea acestuia.

Efectiv, mercerizarea convenţională contribuie la agravarea neuniformităţii structurale a fibrei, evidenţiate şi mai mult de tratamentele de finisare superioară ulterioare, şi în acest fel se explică, de ce după procedeele convenţionale, se obţin adesea rezistenţe la abraziune mai mici de cît cele iniţiale şi de ce practica industrială a mercerizării s-a resemnat

numai la obţinerea efectelor de suprafaţă.

4.3.2. - Mercerizarea fără tensionare

In ultimul deceniu se constată o reluare a cercetărilor asupra condiţiilor optime de mercerizare, astfel încît opraţia realizată industrial să permită obţinerea unui suport mai potrivit.

Se pleacă de la cele observate în cercetarea fundamentală, care arată că la tratarea cu hidroxid de sodiu, prin umflare, fibra atinge diametrul pe care l-a avut în capsula încă nedeschisă. Mai intervine o umflare interioară, care face să dispară lumenul. Se pare că această umflare intensă suprimă cea mai mare parte din perturbaţiile provocate prin colapsul fibrei uscate şi obţinerea unei mercerizări uniforme, pentru obţinerea unei stabilităţi dimensionale a ţesăturii.

Din analizele roentgenografice se deduce că în lipsa tensionării, pe măsură ce creşte gradul de mercerizare al fibrei celulozice, creşte şi gradul de rearanjare intermiceleră a lanţirilor macromoleculare celulozice, scade orientarea acestora scade gradul de cristalinitate şi această scădere este însoţită de o tendinţă mare de absorbţie a apei şi a coloranţilor, de către fibră.

Datorită acestor fenomene, procesul este folosit în deosebi pentru mărirea capacităţii de absorbţie a coloranţilor, fie pentru obţinerea unei ţesături mai dense, în urma contractării.

Trecerea de la configuraţia celulozei naturale la o celuloză cu configuraţia de mercerizare, determinată cu raze X, începe la o concentraţie a hidroxidului de sodiu de 9%, iar o mercerizare completă, cu contracţie maximă a fibrei şi umflarea secţiunii transversale a acesteia, se obţine la o concentraţie a hidroxidului de sodiu de 16%.

4.3.2.1. - Influenţa mercerizării fără tensionare asupra proprietăţilor materialului tratat

Cercetările pentru determinarea proprietăţilor fizice şi a comportamentului chimic al fibrelor textile mercerizate prin procedeul fără tensionare, au început cu studii pentru determinarea concentraţiei optime de hidroxid de sodiu şi a efectului acestuia asupra contracţiei în lungime, fineţei fibrelor (număr metric), rezistenţei şi alungirii la rupere.

Utilizîndu-se concentraţii diferite de hidroxid de sodiu, s-a putut stabili efectul concentraţiei acestuia asupra proprietăţilor fibrei de bumbac. In toate cazurile, temperatura iniţială a fost de 30 ± 1°C, asigurînd timpi de reacţie suficient de lungi, pentru a permite pătrunderea integrală şi uniformă a soluţiei în toată masa fibrei. S-au obţinut pentru indicii de calitate ai fibrei, valorile trecute în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. – Indici de calitate,ai fibrelor mercerizate cu concentraţii diferite de hidroxid de sodiu.

Concentraţia NaOH (%)	Sarcina de rupere (g)	Alungirea la rupere (%)	Fineţea (Den)	Tenacitatea (g/den)	Repriza (%)
Martor	3,44	7,48	1,84	1,87	7
12	3,88	9,42	2,14	1,81	8,4
14	4,26	11,37	2,45	1,74	9,6
16	4,23	12,12	2,59	1,63	10,2
18	4,39	12,52	2,57	1,71	10,3
23	4,40	12,20	2,58	1,70	10,5

Sarcina de rupere şi alungirea la rupere cresc faţă de proba martor (nemercerizată), pînă la concentraţia hidroxidului de sodiu de 16%, peste care nu se mai înregistrează creşteri importante.

Si fineţea fibrei scade (prin umflare) pînă la concentraţia hidroxidului de 16%, peste care nu se înregistrează alte modificări.

Concentraţia de 16% este optimă şi în ceea ce priveşte repriza şi deci accesibilitatea fibrelor pentru agenţii chimici.

Din determinările efectuate asupra lungimei fibrei, au putut fi calculate valorile pentru contracţia acesteia, conform figurii 4.14.

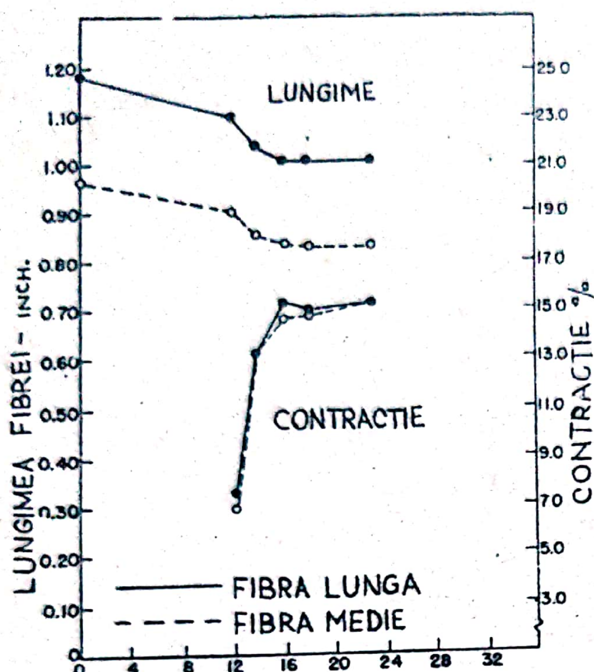


Fig. 4.14 - Influenţa concentraţiei băii de mercerizare asupra lungimii şi contracţiei fibrei.

Din datele prezentate în figura 4.14 şi tabelul 4.1 , se remarcă că valorile maxime ale contracţiei şi ale reprizei se înregistrează la concentraţia de 16% a hidroxidului de sodiu la fel ca şi în cazul modificărilor optime de rezistenţă şi alungire la rupere.

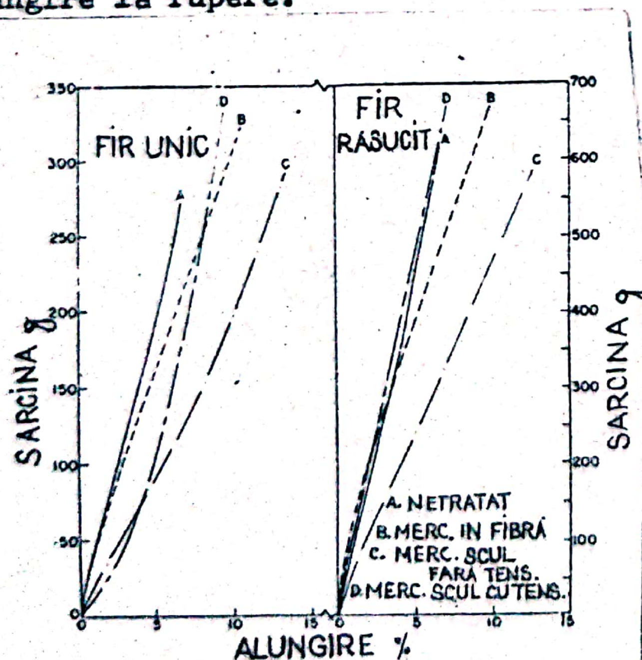


Fig. 4.15 - Diagrame forţă - alungire la rupere.

Conform diagramelor din figura 4.15, se remarcă că firul filat din fibră mercerizată, prezintă o alungire la rupere mai mare, de cît firul filat din fibre netratate. Astfel, în cazul firelor unice, alungirea la rupere se mărește de la 6,5% (la firele netratate), la 10,7% pentru firul filat din fibre mercerizate fără tensionare, respectiv o creștere de 65%.
La firele răsucite, creșterea este de 54%, de la 6,5 pentru cele netratate, la 10%, pentru cele din fibră mercerizată .

S-a constatat că după un tratament de finisare superioară, cu rășini, țesăturile de finisare superioară cu rășini, țesăturile mercerizate fără tensionare au o rezistență la rupere mai mare de cît țesăturile nemercerizate sau cele mercerizate cu tensionare.

De asemeni, în cazul vopsirii cu coloranți direcți și de cadă, randamentul coloristic este mai bun pentru țesăturile care au fost mercerizate fără tensionare, față de cele nemercerizate, sau mercerizate cu tensionare.

4.3.3. - Mercerizarea cu hidroxid de sodiu, la cald

Pornind de la constatarea că soluțiile de hidroxid de sodiu aplicate în condițiile mercerizării convenționale, la rece, au o slabă activitate de suprafață și nu udă suficient fibrele, s-a eleborat un procedeu, în care îmbibarea țesăturii crude cu soluție de hidroxid de sodiu se realizează la fierbere.

Incercările experimentale au arătat că:

- reținerea de hidroxid de sodiu crește cu creșterea temperaturii soluției de fulardare;
- mărirea temperaturii soluției de hidroxid de sodiu micșorează diferența de îmbibare dintre țesăturile crude și cele hidrofilizate, conform tabelului 4.2., și 4.3.

Tabelul 4.2 - Reţinerea de hidroxid de sodiu în materiale mercerizate în diferite condiţii

Ţesătură	Temperatura de impregnare, (°C)	NaOH reţinut, în g/Kg ţesătură, la diferite durate de udare		
		2 sec.	12 sec.	60 sec.
Crudă	20	130	215	270
	40	175	250	320
	60	195	280	350
	80	225	295	370
	100	255	310	395
Hidrofilă	20	280	350	370
	40	300	355	375
	60	305	357	377
	80	310	360	380
	100	325	365	390

Tabelul 4.3 - Reţinerea de soluţie, după diferite condiţii de mercerizare.

Ţesătură	Temperatura de impregnare (°C)	Soluţie reţinută în g/100 g ţesătură, la diferite durate.		
Crudă	20	48	60	92
	40	52	66	105
	60	58	72	108
	80	62	78	103
	100	70	84	101
Hidrofilă	20	105	118	152
	40	101	114	144
	60	96	110	138
	80	92	106	129
	100	90	103	122

Impregnarea s-a realizat cu NaOH 306 g/l, la viteza de 45 m/min.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.4 -Indici ai materialelor mercerizate în diferite condiţii.

Tratamentul	Timp de staţionare în NaOH (sec.)	Temperatura	G.M.P.	Timp de reudare (sec.)	Colorant reţinut (%)
Albire	-	-	1780	8,5	18,9
Albire şi mercerizare convenţională.	40	22	1540	10,2	13,6
Mercerizare la cald combinată cu degresarea	30	120	1839	6,5	12,8
- " -	120	120	1810	6,2	12,8
- " -	300	120	1800	3,8	12,4
- " -	1800	120	1790	2,0	12,1

Din tabelele de mai sus rezultă că ridicarea temperaturii sau prelungirea duratei în cazul mercerizării la cald, fac posibilă reţinerea de hidroxid de sodiu de către ţesătura crudă, la nivele comparabile cu acelea ale ţesăturii hidrofilizate.

Pe de altă parte s-a observat că în soluţii calde de hidroxid de sodiu, ţesătura se contractă mai puţin. Continuarea cercetărilor a arătat că ţesătura îmbibată cu hidroxid de sodiu la cald şi apoi răcită la temperatura normală de mercerizare, (15-20^{0}C), înainte de îndepărtarea hidroxidului de sodiu prin spălare, se contractă, ca şi cum ar fi fost îmbibată la rece. Prin intercalarea tensionării între saturarea la cald şi răcire, s-a arătat că se pot realiza efectele mercerizării normale, în pofida temperaturii de saturare, aproape de fierbere.

S-a demonstrat de asemenea, că prin folosirea tehnicii combinate mercerizare la cald-spălare, se obţin nu numai efecte de suprafaţă. Pătrunderea uniformă şi completă a soluţiei de hidroxid de sodiu în toată secţiunea fibrelor şi a firelor, permite o decristalinizare mai avansată, atît formarea cît şi descompunerea produşilor de umflare, producîndu-se cu o viteză mai mare de cît în cazul mercerizării convenţionale.

O variantă a acestui procedeu a constituit-o încălzirea

prin aburire a țesăturii de bumbac îmbibată cu hidroxid de sodiu Din tabelul 4.4 rezultă că nu se produce nici o degradare în urma aburirii, în comparație cu bumbacul albit și mercerizat normal. Insușirile de reudare ale țesăturilor mercerizate la cald sînt sensibil mai mari, de cît cele ale bumbacului albit și mercerizat normal. De asemeni și sorbția coloranților este mai bună în cazul mercerizării la cald.

4.3.3.1 - Influența parametrilor în procesul de mercerizare la cald

Dacă se consideră multiplele efecte ce se pot realiza prin mercerizare normală (creșterea rezistenței la rupere, creșterea sorbției de coloranți, creșterea luciului, mărirea stabilității dimensionale, abilitatea de acoperire a bumbacului mort, aptitudinea pentru tratamente de finisare superioară), se pare că, așa cum subliniază autorii procedeului, prin modificarea condițiilor de lucru ale procesului de mercerizare la cald, se pot creia condiții optime, pentru realizarea unuia sau altuia din efectele menționate.

Principalii parametri care pot fi variați sînt:

- concentrația hidroxidului de sodiu;
- temperatura soluției;
- durata de imersare;
- condiții de tensionare
- condițiile de răcire.

Figura 4.16 ilustrează influența concentrației hidroxidului de sodiu, asupra umflării în grosime, la diferite temperaturi.

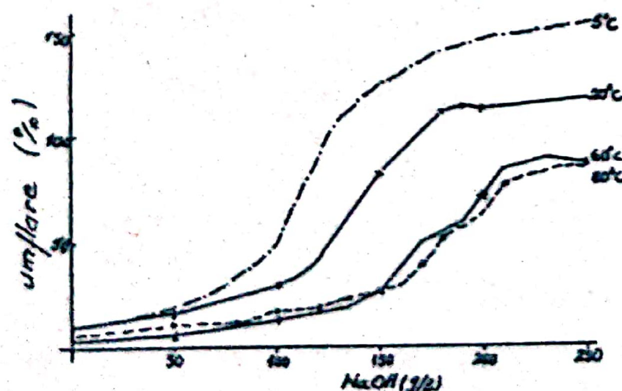


Fig. 4.16 - Dependența umflării, de concentrația hidroxidului de sodiu la diferite temperaturi de tratare.

Umflarea la temperatura de 20°C creşte iniţial lent, cu creşterea concentratiei de NaOH, pînă la valoarea acesteia de 120 g/l. Peste această valoare, umflarea creşte brusc, atingînd un prag, la aproximativ 180 g/l.
Alura curbei de umflare se modifică simţitor la variaţia temperaturii. La valori scăzute ale temperaturii (5°C) ea este mai puternică şi panta curbei mai abruptă este mai puţin evidentă. Valoarea finală a umflării se atinge la concentraţii peste 150g/l La temperaturi ridicate (60°C sau mai mult), porţiunea ascendentă a curbei de umflare este deplasată în direcţia concentraţiilor mai mari (în jur de 150 g/l), iar valoarea finală a umflării se atinge la concentraţii de hidroxid de 220 g/l.

Practic, <u>concentraţia hidroxidului de sodiu</u> este fixată între 11 - 19,5% pentru semimercerizare şi între 24,5-27% pentru mercerizarea totală.
De menţionat că practica industrială a redus concentraţia hidroxidului de sodiu, la 18% (renunţînd la mercerizarea completă) pe de o parte din cauză că puterea de pătrundere a soluţiei scade cu creşterea concentraţiei şi pe de altă parte, ca o măsură economică, legată de recuperarea hidroxidului de sodiu.

<u>Temperatura de îmbibare</u> Din tabelele 4.3 şi 4.2, rezultă efectele avantajoase în ceeace priveşte udarea şi creşterea sorbţiei de hidroxid de sodiu, datorată creşterii temperaturii (de subliniat că aceste îmbunătăţiri se datoresc temperaturii şi nu unui efect mecanic datorat stoarcerilor repetate).

Referitor la umflare, conform figurii 4.17, se observă că la temperaturi mai mari de 60°C, nu mai au loc modificări semnifivative ale acesteia.

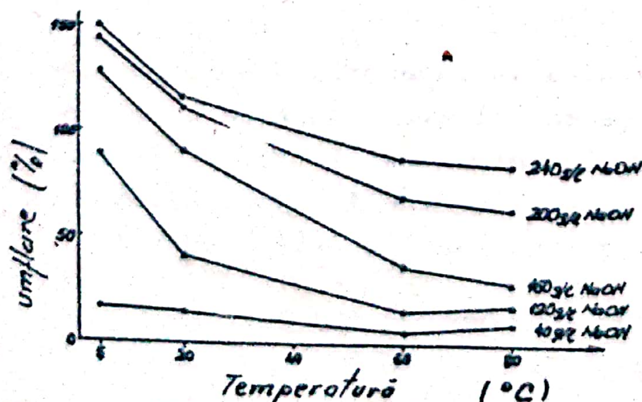


Fig. 4.17 - Variaţia umflării în funcţie de temperatura de îmbibare.

Influenţa parametrilor concentraţie şi temperatură este esenţială şi în cazul procedeelor de mercerizare cu imersare la temperaturi ridicate, urmată de răcire.

In figura 4.18 sînt redate valorile umflării fibrelor, într-un proces de mercerizare în două trepte (60°C - 5°C), la care modificarea temperaturii s-a realizat după 1 minut, comparativ cu valorile umflării la temperaturi de 60°C şi 5°C. Graficile ilustrează faptul că în timpul procesului de răcire, umflarea atinge valorile curbei izoterme de la 5°C, la o concentraţie de numai 120 g/l.

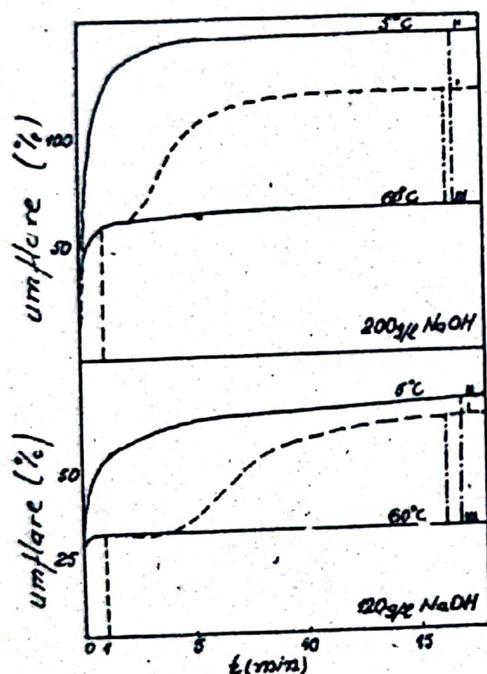


Fig. 4.18 - Variaţia umflării fibrelor în cadrul diferitelor procedee de mercerizare (cu diferite regimuri de temperatură).

Referitor la capacitatea de absorbţie a coloranţilor, figura 4.19 ilustrează creşterea acesteia odată cu creşterea temperaturii de mercerizare, la concentraţii mici de hidroxid de sodiu (pînă la 150 g/l) şi este maximă în cazul procesului de mercerizare în două trepte (imersare la cald - răcire)

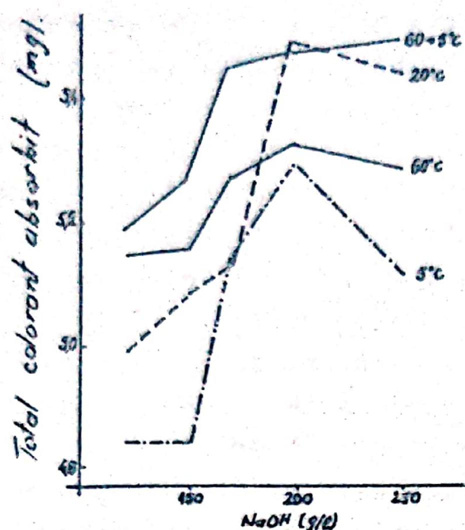


Fig. 4.19 - Dependența sorbției coloranților, de temperatura și concentrația soluției de mercerizare.

Intensitatea vopsirilor (reflexia de suprafață), redată în figura 4.20, are valorile cele mai mari la temperaturi mici de mercerizare (5°C), minime la 60°C, procesul de mercerizare în două trepte, oferind valori medii, dar comparabile cu acelea obținute la temperatura de 20°C.

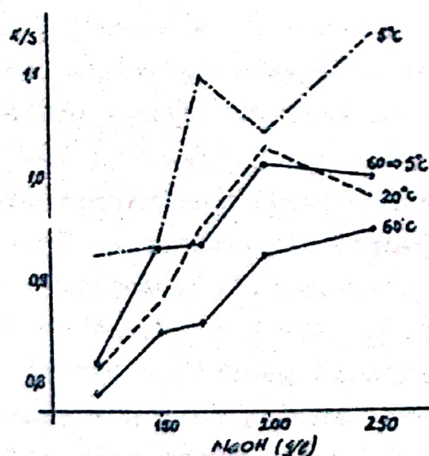


Fig. 4.20 - Intensitatea vopsirilor, după diferite variante de mercerizare.

Durata de contact a țesăturii cu soluția de mercerizare

Se obișnuiește a se defini această durată, ca timpul cuprins între intrarea țesăturii în soluția de hidroxid de sodiu și contactul ei cu prima apă de spălare. Practic, această durată este de 40-50 secunde. Trebuie luat în considerare și faptul că efi-

cienta duratei de contact menţionate depinde şi de structura ţesăturii, precum şi de tratamentele aplicate anterior acesteia.

Literatura de specialitate şi practica mercerizării normale, au arătat că asemenea durată tradiţională de contact a ţesăturii cu hidroxidul de sodiu, nu este suficientă pentru umflarea în întregime a structurii ţesăturii şi că, pentru anumite structuri textile,chiar la o durată de contact infinită, nu se produce de cît un efect de umflare de suprafaţă.

Timpul de imersare în care ţesătura se află în contact direct cu soluţia de hidroxid de sodiu este de maxim 5 secunde. Timpul necesar de contact al ţesăturii cu hidroxidul de sodiu după imersare, pînă la prima spălare este şi timpul în care se realizează întinderea ţesăturii fierbinţi în sensul urzelii şi răcirea acesteia.
Deci timpul total de contact este definit de „timpul de imersare" iar diferenţa dintre timpul de contact şi cel de imersare este definită ca timp de reacţie".

Acţiunea mecanică a întinderii ţesăturii fierbinţi în direcţia urzelii se poate realiza într-un timp de 1 secundă, în timp ce răcirea depinde de structura şi greutatea ţesăturii şi de mijloacele de răcire utilizate, dar pentru o gamă largă de ţesături, timpul de reacţie poate fi numai 10 secunde.

Condiţiile de tensionare Se ştie că tensionarea poate fi aplicată în două faze distincte şi anume:înaintea spălării sau în timpul acesteia.

Autorii procedeului propun o instalaţie în care imersarea se realizează în stare netensionată în saturator, iar tensionarea necesară în sensul urzelii se aplică la ieşirea ţesăturii dintre valţurile de stoarcere şi înaintea fazei de răcire. Ţesătura tensionată este menţinută astfel în timpul trecerii ei printr-un stabilizator fără lanţuri cu clupe, sau a unei rame cu lanţ cu clupe, fază în care ţesătura este tensionată în bătătură, căpătînd lăţimea necesară.

Este evident că tensionarea în lăţime se face mai uşor în cazul ţesăturii îmbibate cu soluţie caldă de hidroxid de sodiu.

In figura 4.21 sînt redate rezultatele experimentărilor efectuate asupra unei ţesături crude din bumbac 100%.

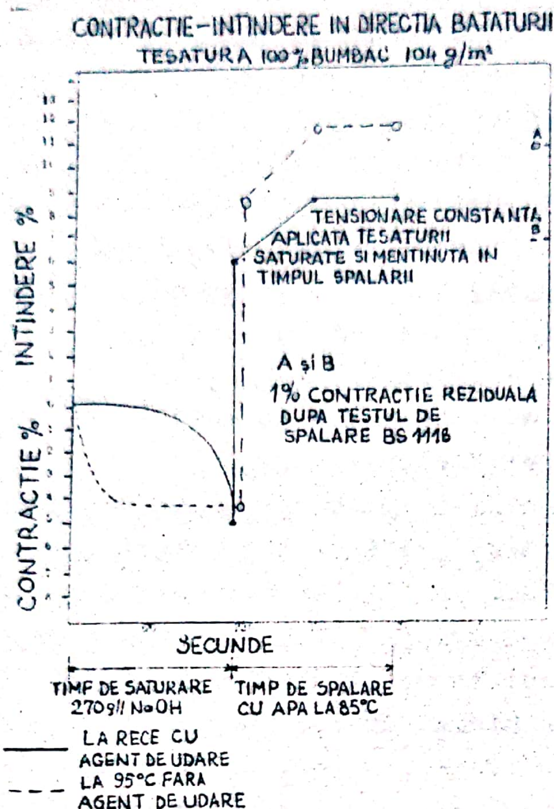


Fig. 4.21

Este interesant de remarcat că ţesătura mercerizată în acest fel, prezintă o stabilitate dimensională foarte bună, la dimensiuni finale identice. Mai mult, ţesăturile supuse unui ast fel de procedeu de mercerizare, pot fi supratensionate peste lăţimea nominală finită, rezultînd astfel un surplus de suprafaţă, în comparaţie cu aceleaşi ţesături mercerizate normal.

Luciul maxim se obţine prin tensionarea maximă, în timp ce absorbţia maximă de coloranţi se obţine printr-o tensionare minimă.

Condiţiile de răcire. Răcirea poate fi realizată prin contactul ţesăturii cu cilindri răciţi, prin imersarea ei într-un lichid rece, sau prin trecerea ei prin aer. Cercetările au arătat că pentru o ţesătură imersată în soluţie caldă de hidroxid de sodiu, nu sînt necesare mai mult de 10 secunde pentru răcire la trecerea prin aer; durata de 30 secunde fiind optimă din punctul de vedere al rezultatelor finale, dincolo de care nu se mai înregistrează nici o îmbunătăţire.

Durata de contact a ţesăturii cu soluţia de hidroxid de

sodiu cre trece de la stadiul de răcire şi pînă la prima spălare fierbinte de stabilizare este constant şi în funcţie de acesta se stabileşte viteza de tracere a ţesăturii prin utilaj.

4.3.3.2. - Procedee tehnologice

Referitor la aplicarea practică a principiilor descrise mai sus, se disting două procedee tehnologice şi anume: „mercerizarea la cald" şi „mercerizarea la cald combinată".

Mercerizarea la cald . Linia tehnologică se compune din:

- un dispozitiv de alimentare
- saturatorul
- dispozitivul de tensionare la cald
- dispozitivul de răcire.

O pereche de cilindri trăgători alimentează cu ţesătură un saturator, lungimea de imersare a ţesăturii asigurînd la viteza maximă a utilajului, un timp de imersare de 5 secunde. Rolele de conducere a ţesăturii sînt de diametre relativ mari şi sînt amplasate sub nivelul soluţiei. Nivelul soluţiei şi temperatura sînt menţinute cu ajutorul unor regulatoare automate. La ieşirea ţesăturii din saturator, o pereche de valţuri storcătoare asigură stoarcerea acesteia. Tensionarea se face la cald, cu o preche de valţuri grele trăgătoare, amplasate imediat după valţurile storcătoare ale saturatorului. Răcirea se asigură cu ajutorul unui dispozitiv cu role, care realizează un pasaj prin aer a ţesăturii.

Mercerizarea la cald combinată. Prin mercerizarea la cald combinată se înţelege includerea în fluxul mercerizării la cald (descris în paragraful anterior), a unor operaţii, care prelungesc timpul de reacţie. Acest timp de reacţie prelungit, poate fi utilizat în diferite moduri, în funcţie de rezultatele finale urmărite.

De exemplu, pe baza observaţiei că mercerizarea la cald măreşte substanţial viteza de curăţire sau de albire, cu condiţia ca acestea să urmeze imediat după mercerizare, se poate realiza mercerizarea la cald combinată cu tratamentul alcalin, sau cu albirea propriuzisă; unităţile de curăţire, sau cele de albire se includ după saturarea cu hidroxid de sodiu la cald, înaintea spălării de stabilizare.

In ambele cazuri se obţin avantaje economice substanţiale (economie de fonduri pentru investiţii, spaţiu, energie, manoperă.

Unitatea de tratare alcalină, în procedeul de mercerizare la cald combinată, constă dintr-o cameră de aburire, care poate lucara la presiunea atmosferică sau la suprapresiune.

Concentraţiile reacivilor şi duratele de tratare pentru operaţiile de tratare alcalină şi de albire, trebuie alese funcţie de condiţiile de lucru (presiune atmosferică sau suprapresiune). Dacă se doreşte să se obţină o ţesătură cu hidrofilie mare, este preferabil ca procesul să se desfăşoare sub presiune, adică la temperatură corespunzătoare celei din autoclava clasică discontinuă, care asigură eficienţa maximă a procesului extractiv.

Dacă pentru cele mai multe ţesături, în prezent sînt necesare atît tratamentul alcalin cît şi cel de albire, totuşi, în multe ezuri, o singură fază de albire este suficientă, dacă se efectuiază în prealabil merçerizarea la cald. Un avantaj în plus constă în posibilitatea eliminării, în acest caz, a operaţiei de descleiere.

4.3.4. - Mercerizarea de profunzime, cu folosirea vacumului

Dacă mercerizarea la cald prezintă avantaje, în deosebi în ceea ce priveşte eficienţa tratamentelor preliminare (curăţire şi albire), succesul acestui procedeu constă în găsirea condiţiilor optime, în care să se realizeze atît o udare bună şi pătrundere, dar şi o umflare corespunzătoare. Acest al doilea obiectiv (umflarea),implică neapărat temperaturi joase la contactul ţesăturii cu hidroxid de sodiu, iar încălzirile şi răcirile necesare, implică consumuri mai mari de energie.

O altă cale pentru realizarea unei udări bune şi a unei umflări optime, este aceea a evacuării prealabile a aerului din ţesătură. In ţesătura dezaerată, soluţia rece de hidroxid de sodiu pătrunde mult mai profund, iar umflarea (pentru care temperatura de 12-18^{o}C este optimă), nu mai este superficială. Pe acest principiu se bazează „calota de vid" a firmei Kleinewefers - Krefeld R.F.G., dispozitiv care poate fi adaptat la maşinile de mercerizat fără lanţuri cu clupe.

Calota de vid este un element de construcţie, care înconjoară cilindrul inferior al unei maşini de mercerizare fără lanţ. Pentru etanjarea cilindrului care este îmbrăcat cu o manta şlefuită din oţel inoxidabil, se utilizează un sort de teflon

din teflon modificat. Spaţiul închis, astfel rezultat, este e-vacuat continuu, pînă la 80 torr, cu o pompă de vid. Partea inferioară a calotei de vid se găsegte sub nivelul soluţiei de hidroxid de sodiu, astfel că ţesătura intră în aceasta, fără aer. La ieşirea din calotă ţesătura este îmbibată în profunzime, procesul de îmbibare, în aceste condiţii realizîndu-se practic instantaneu.

In cazul maşinilor de mercerizaz clasice, dacă se consideră de exemplu timpul de contact ţesătură - soluţie de hidroxid de sodiu 50 secunde, prin acesta înţelegîndu - se timpul de la prima imersare pînă la prima spălare, s-a stabilit că timpul de imersare necesar unei udări pe cît posibil profunde, ajunge, în special la ţesăturile crude, pînă la 30% din timpul total de contact.

In cazul folosirii calotei de vid, îmbibarea profundă se face practic instantaneu, astfel că timpul de imersare poate fi neglijat. Se poate deci, în acest caz, reduce durata de contact cu 20%, concomitent cu îmbunătăţirea efectului, în special la ţesăturile crude.In cazul unei instalaţii de spălare cu capacitate corespunzătoare, productivitatea poate fi mărită cu 20%.

Incercările practice au arătat că la imersarea cu calotă de vid, ţesătura absoarbe mai multă soluţie, făcînd de prisos o dublă imersare. Din acest motiv, compartimentul de mercerizare al instalaţiei convenţionale, a putut fi reproiectat. In noua instalaţie, compartimentul de mercerizare se compune din secţiunea de imersare şi secţiunea de reacţie. După ce ţesătura este îmbibată în prima secţiune, este trecută printre cilindrii storcători; capacitatea acestei secţiuni variază după mărimea instalaţiei întregi, de la 1 la 5 m. ţesătură.

In secţiunea de reacţie, ţesătura este condusă tensionată, ca la maşinile convenţionale.

Avantajele maşinii de mercerizat cu vacum ar putea fi rezumate astfel:

- Eliminarea unui auxiliar de udare, atît pentru ţesăturile pregătite cît şi pentru cele crude.
- Economii de agenţi chimici
- Secţiunea de imersare este alimentată continuu cu soluţie de hidroxid de sodiu, iar un ventil cu flotor asigură în mod simplu reglarea nivelului. In acest fel se elimină pompele

de recirculare a soluţiei, recipienţii de amestecare, tuburile de stropire, pericolul impurificării soluţiei cu scamă.

- Secţiunea de imersare necesită o cantitate mică de hidroxid de sodiu. O asemenea secţiune, cu trei role inferioare şi un conţinut de ţesătură de 4,6 m, are capacitatea de 140 l., faţă de maşina convenţională la care cada cu recipientul de amestecare şi conductele au împreună o capacitate de 3500 l.

- Deoarece suprafaţa secţiunii de imersare este de numai 1 m^2 faţă de 9 m^2 la maşina convenţională, suprafaţa mai mică a soluţiei de hidroxid de sodiu în contact cu oxigenul atmosferic are drept consecinţă o reducere a carbonatării.

- Conţinutul mic de soluţie în secţiunea de imersare, permite shimbarea cu uşurinţă, de la mercerizarea ţesăturilor vopsite la mercerizarea ţesăturilor albe, precum şi modificarea concentraţiei , atunci cînd aeasta este impusă de schimbarea ţesăturilor.

- Eliminarea instalaţiei de răcire întru cît conţinutul mic de soluţie al secţiunii de imersare este înoit repede. Reacţia exotermă şi o mică ridicare a temperaturii se petrec în secţiunea de reacţie, care are cilindrii inferiori prevăzuţi cu sis tem de răcire cu apă rece, ceea ce permite răcirea ţesăturii înainte de a intra în secţiunea de spălare.

- Contracţia mai mică a ţesăturii în sensul bătăturii, deoarece în condiţiile eliminării recirculării soluţiei, ţesătura alunecă mai puţin.

- Datorită eliminării recirculării soluţiei,cilindrii din secţiunea de uscare, nu mai trebuie amplasaţi orizontal şi aceasta permite reducerea dimensiunilor instalaţiei.(Se pot aranja ca la uscătoarele cu cilindri).

4.3.5. - Mercerizarea cu amoniac lichid

Trebuie menţionat de la început că utilizarea amoniacului lichid ca agent de finisare este legată de o serie de complicaţii. Amoniacu- lichid este greu de manipulat, se menţine în stare lichidă numai la temperatura de -33°C, are un miros neplăcut, şi în amestec cu aerul poate genera explozii.

Se pare, totuşi, că efectele obţinute la tratarea fibrelor celulozice sînt foarte tentante, ceea ce explică eforturile depuse pentru învingerea inconvenientelor menţionate.

Rezolvarea dificultăţilor tehnice a fost mult mai uşoară

la tratamentele aplicate firelor, în timp ce pentru tratamentele aplicate ţesăturilor, unele probleme rămîn deschise. De altfel, toate sursele documentare prezintă separat aceste două probleme.

Pentru fire este de menţionat procedeul PROGRADE elaborat de firma J.P.Coats pentru tratarea aţei de cusut. Caracteristica principală a acestui procedeu, deosebirea esenţială de mercerizarea clasică cu hidroxid de sodiu, constă în aceea că la tratarea cu amoniac lichid, firul trece printr-un tub lung în care se găseşte amoniacul - agentul de umflare - timpul de contact fiind de 0,5 - 0,75 secunde. Practic, tratarea propriu-zisă ca şi operaţiile ulterioare se fac prin rularea firului de pe bobină pe bobină. Acţiunea noului agent de umflare este mai rapidă şi mai uniformă. Indepărtarea amoniacului se face cu apă fierbinte, iar dacă în timpul spălării se aplică o întindere de 5-7% se obţine o creştere a rezistenţei direct proporţională cu gradul de tensionare, creştere care în unele cazuri poate atinge 40% şi chiar mai mult. După spălarea cu apă, firul trece prin tr-o zonă cu aer cald, în care amestecul de amoniac şi vapori de apă este antrenat de aer şi condus la recuperatorul de amoniac.

Se afirmă că tocmai particularitatea trecerii firului de pe bobină pe bobină contribuie la compensarea cheltuielilor mai mari, determinate de costul amoniacului lichid, prin eliminarea operaţiilor de transformare a firului în sculuri şi de re bobinare, necesare la mercerizarea clasică a firului.

Pe de altă parte, se consideră că rezultatele mai bune, obţinute la aţa de cusut, se datoresc umflării mai mici ce se produce la tratarea cu amoniac lichid, faţă de umflarea rezultată la mercerizarea clasică, acţiunea declanşîndu-se mai repede şi mai uniform. Se pot folosi şi fibre de bumbac cu lungimi mai reduse, eliminîndu-se necesitatea folosirii fibrelor de bumbac extralungi, care altfel sînt necesare pentru asigurarea calităţilor superioare ale aţei de cusut.
Toate informaţiile din literatură, menţionează creşterea rezistenţei şi a luciului, la aţa de cusut tratată cu amoniac lichid.

In ceea ce priveşte firele destinate tricoturilor, tratamentul cu amoniac lichid permite obţinerea unor tricoturi cu confort la purtare îmbunătăţit, cu capacitate de sorbţie mărită, cu tuşeu plăcut şi contracţii reduse. Din punct de vedere tehnologic, firele destinate tricotării cîştigă prin tratamentul

cu amoniac lichid în regularitate şi în scăderea frecvenţei ruperilor.

Rezultate pozitive au fost obţinute şi în cazul firelor de cord destinate anvelopelor, la care se apreciază o creştere a termostabilităţii, pre cum şi la firele din care se confecţionează furtune pentru stingerea incendiilor.

Procedeul de tratare a fibrelor celulozice cu amoniac lichid se poate aplica şi la viscoză, in şi iută, deschizînd perspective pentru noi tehnologii, în deosebi pentru ţesăturile mixte din fibre celulozice - poliester.

Tratamentul ţesăturii cu amoniac lichid implică trei faze cărora le corespund trei părţi ale instalaţiei şi anume:

- Imbibarea ţesăturii cu amoniac lichid, pe un fulard;
- O zonă de reacţie, în care se produce umflarea: treerea ţesăturii prin această zonă durează 10 secunde, timp în care ţesătura este tensionată.
- Indepărtarea amoniacului prin trecerea ţesăturii peste cilindri încălziţi, amoniacul degajat fiind trecut la recuperator.

Amoniacul rezidual în ţesătură reprezintă cca. 3% şi este îndepărtat ulterior, cu vapori de apă, în altă secţiune a instalaţiei.

Tratamentul cu amoniac lichid poate fi aplicat înainte, sau după vopsirea firelor.

<u>Tesăturile</u> tratate cu amoniac lichid prezintă o mai bună rezistenţă la rupere, o mai mare rezistenţă la purtare, o rezistenţă mai mare la frecare în stare umedă, deci o uzură mai lentă la spălarea casnică. Tesătura este mai netedă şi astfel se murdăreşte mai greu, aspect foarte important pentru ţesăturile mixte poliester - bumbac, la care tocmai rugozitatea fibrei de bumbac accentuiază procesul de murdărire. Capacitatea tinctorială este mărită, iar produsele confecţionate sînt superioare din punct de vedere stabilităţii dimensionale.

Alte avantaje ale procedeului se referă la posibilitatea de a introduce în amoniacul lichid unii agenţi de finisare superioară, la eliminarea problemei apelor reziduale, precum şi la perspectivele interesante pe care le oferă pentru ţesăturile mixte.

Efectiv, eforturile pentru ameliorarea tehnologiilor de

de finisare superioară se orientează astăzi, atît spre mercerizarea cu amoniac lichid, cît şi spre stabilirea condiţiilor pentru obţinerea unei mercerizări cu hidroxid de sodiu corecte, care să permită obţinerea în urma acestui tratament, a multiplelor efecte pozitive ca: o mai bună comportare la finisarea superioară prin reticulare, randament coloristic mărit şi rezistenţă mai bună.

Tratamentul cu amoniac lichid este considerat mai favorabil, deoarece puterea de umflare mai slabă şi pătrunderea mai rapidă în structura ţesăturii datorită neapariţiei fenomenului de blocare,permit obţinerea de efecte mai uniforme de cît la mercerizarea cu hidroxid de sodiu.

Amoniacul lichid plastifică atît bumbacul nemodificat cît şi cel reticulat. Acest efect poate fi folosit la fixarea de dungi permanente pre cum şi pentru obţinerea efectului de gofrare.

Pre-tratamentul cu amoniac lichid şi îndepărtarea acestuia prin uscare în aer, la ţesăturile care sînt apoi finisate permanent - press permite obţinerea de performanţe îmbunătăţite, mai cu seamă cînd condensarea se face prin aburiri scurte şi următoare încălzirii cu aer.
Tratamentul cu amoniac lichid, urmat de descompunerea complexului celuloză - amoniac prin spălare şi uscare, influenţează numai moderat proprietăţile ţesăturilor finisate prin reticulare. Rezultatele sînt comparabile cu efectul mercerizării cu hidroxid de sodiu, în stare netensionată.

Din studiile referitoare la acţiunea amoniacului lichid asupra fibrei celulozice rezultă că aceasta se deosebeşte de acţiunea hidroxidului de sodiu.
In timp ce la mercerizarea cu hidroxid de sodiu, acesta intră în reacţie cu resturile de D - glucopiranoză din zonele amorfe ale fibrei, producînd o umflare intermicelară, în cazul mercerizării cu amoniac lichid umflarea este intramoleculară, intervenind astfel o modificare structurală a celulozei.
Sorbţia de apă şi de coloranţi, mărită, trebuie atribuită printre altele şi numărului mare de hidroxili capabili de reacţie, care devin disponibili în urma acţiunii amoniacului lichid.

Capitolul 5 - PREGATIREA MATERIALELOR DIN LINA

5.1. - Caracterizarea fibrelor de lînă, ca punct de plecare în stabilirea tehnologiilor

5.1.1. - Structura chimică a lînii

Lîna este o fibră naturală, aparţinînd scleroproteinelor - proteine fibroase caracterizate prin insolubilitate în apă, soluţii diluate de săruri, acizi şi alcali. Ele se găsesc în organismul animal în stare solidă şi au funcţiunea de a conferi protecţie împotriva agenţilor externi.

Compoziţia chimică a lînii este caracterizată astfel:

Carbon - 50%
Hidrogen - 7%
azot - 11,05%
oxigen - 25%
sulf - 3,5%.

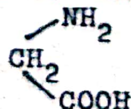
Prezenţa sulfului este cauza pentru care lîna albă se înegreşte, sau se murdăreşte cînd vine în contact cu părţile metalice din aparatele de tratare chimică, sau cînd apele de spălare conţin ioni de fier.
Conţinutul de sulf este foarte variabil, funcţie de calitatea fibrelor, raselo, hrana animalului, condiţii climaterice, etc. Mai mult, conţinutul de sulf şi azot variază de-alungul aceleiaşi fibre, remarcîndu-se o scădere a acestora de la rădăcină la vîrf, datorită acţiunii luminii şi a factorilor atmosferici.

In compoziţia fibrelor proteice de lînă intră aproximativ 22 aminoacizi . Natura radicalului este deosebit de importantă pentru structura şi reactivitatea fibrelor de lînă. El poate fi alifatic, aromatic, fenolic, bazic sau acid.

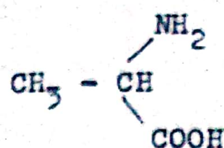
Principalii aminoacizi din lînă, clasificaţi după natura grupelor laterale sînt:

- Aminoacizi fără lanţuri laterale, sau cu grupări nepolare:

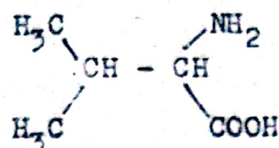
- Acidul α- amino acetic (glicina)



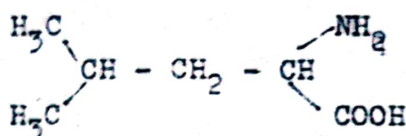
- Acidul α- amino propionic (alanina)



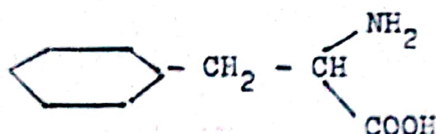
- Acidul α- amino -izovalerianic (valina)



- Acidul α- amino izocapronic (leucina)

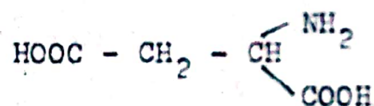


- Acidul β- fenil - α- alanino - propionic (fenil-alanina)

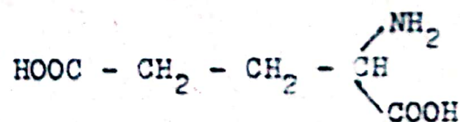


- Aminoacizi cu grupe acide în lanțurile laterale

-Acidul α- amino - succinic (acidul asparagic)

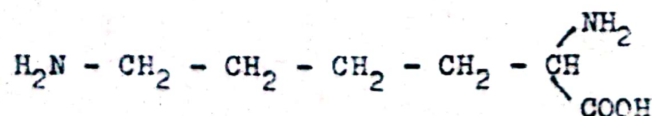


- Acidul α- amino glutaric (acidul glutamic)

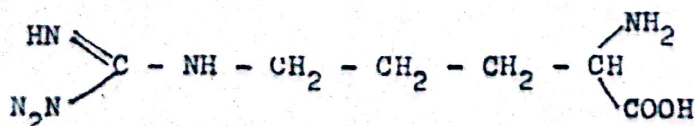


- Aminoacizi cu grupe bazice în lanțurile laterale

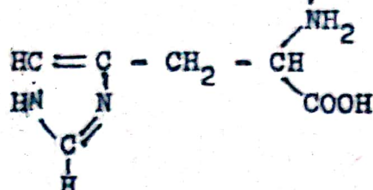
- Acidul α ε - diamino- capronic (lisina)



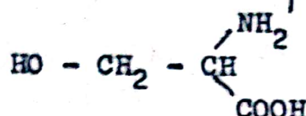
- Acidul δ -guanidino - α amino - valerianic (arginina)



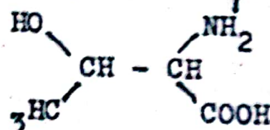
- Acidul α- amino - β imidazol-propionic (histidina)



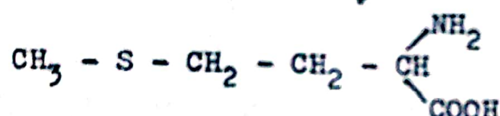
- Aminoacizi cu grupe hidroxilice în lanțurile laterale
  - Acidul α-amino - β oxipropionic (serina)



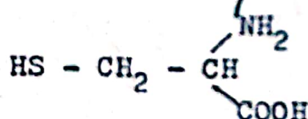
- Acidul α- amino -β hidroxi- butiric (treonina)



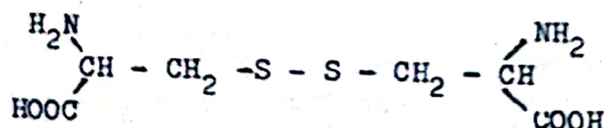
- Aminoacizi cu sulf în lanțurile laterale
  - Acidul α-amino - γ-metil-tiobutiric (metionina)



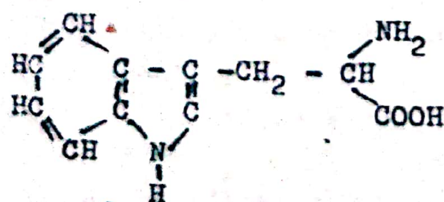
- Acidul α amino -β-tiopropionic (cisteina)



- Acidul δ-α- amino -β-tiopropionic (cistina)



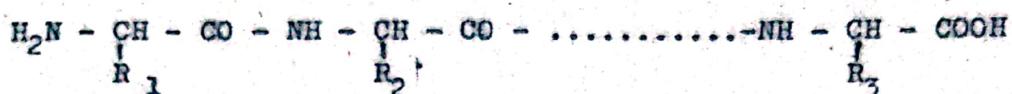
- Aminoacizi cu nuclee aromatice în lanțurile laterale



Acidul β-indol, α- amino - propionic (triptofan)

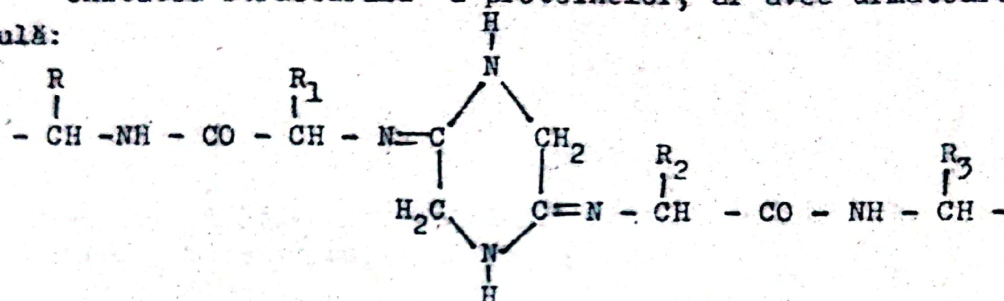
Scanned with OKEN Scanner

Macromoleculele proteinelor sînt construite din catene polipeptidice lungi, în care resturile de α-aminoacizi sînt unite între ele prin legături amidice:



O indicaţie a existenţei legăturilor polipeptidice este capacitatea mărită de hidroliză a proteinelor. In produgii de hidroliză, în afară de peptide s-au identificat şi cicluri diceto-piperazinice, în care unele elemente ale lanţului macromolecular sînt anhidride ciclice ale aminoacizilor.

Unitatea structurală a proteinelor, ar avea următoarea formulă:



purtînd numele de keratină.

Keratina, la fel ca oricare proteină fibroasă, prezintă patru trepte sau grade structurale, diferind prin complexitatea lor.

5.1.1.1. - Structura primară

Prin structura primară a keratinei se înţelege numărul şi succesiunea resturilor de aminoacizi în catena polipeptidică.

5.1.1.2. - Structura secundară

Se cunosc două forme ale keratinei, mult deosebite, prin spectrele lor în raze X.

Spectrul α- keratinei este acela al fibrei de lînă în stare normală, cutată. Tinută în apă caldă sau în alcalii slabe şi apoi supusă unei tracţiuni, fibra suferă o alungire pînă la 100% şi totodată spectrul se transformă în acel al β-keratinei.

La încetarea tracţiunii, firul revine la lungimea normală şi reapare spectrul iniţial.

β-keratina este compusă din straturi paralele de catene polipeptidice, la distanţa de 9,7 Å unul de altul. (fig.5.1)

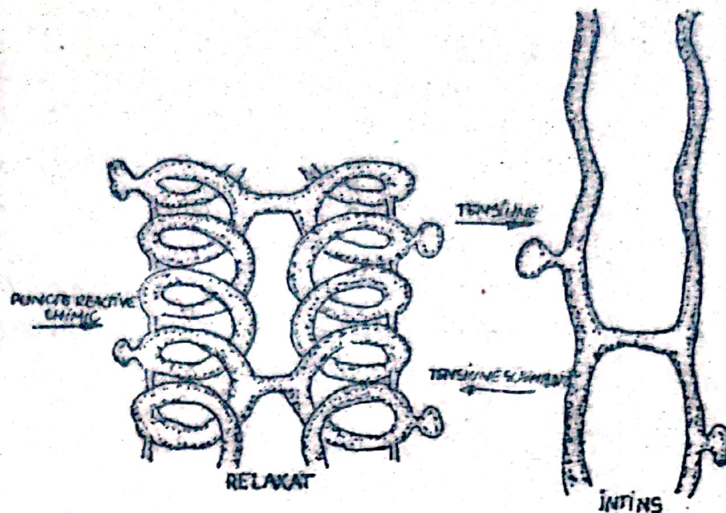


Fig. 5.1.
Forma relaxată şi întinsă a keratinei.

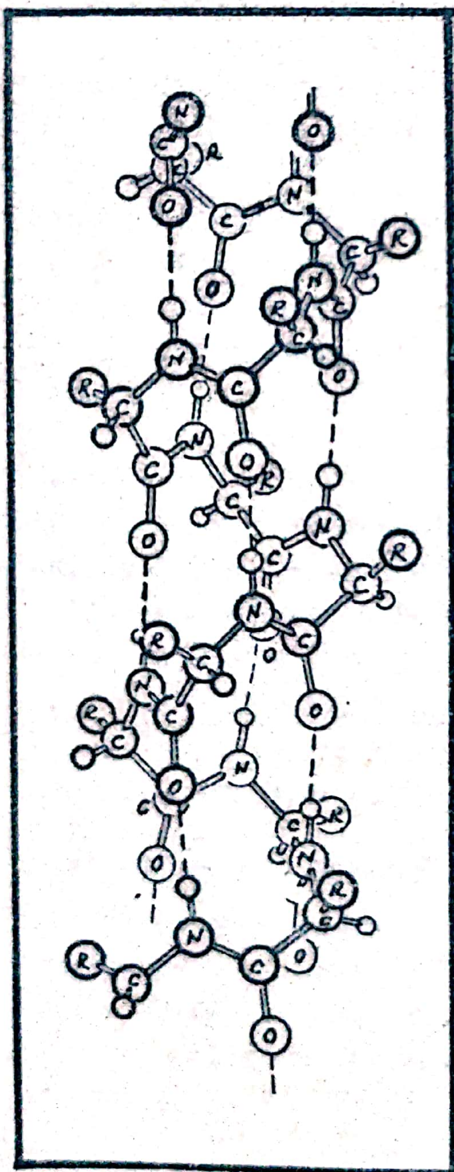


Fig. 5.2. - αkeratina

In α-keratină, catena polipeptidică are forma unei elice. Elicea are deci forma unei scări în spirală, în care fiecare rest de aminoacid corespunde unei trepte.

In acest model grupa peptidică este plană, dar resturile de aminoacid sînt rotite unul faţă de altul, aşa încît să facă posibile legături de hidrogen intramoleculare, unind grupe -NH şi -CO din spirele consecutive ale elicei.

Aceste legături asigură soliditatea întregii construcţii.

5.1.1.3 - Structura terțiară

Intre cele două elice se pot stabili legături între grupele R, provenite spre exterior ale aminoacizilor.

In principiu, sînt posibile patru feluri de legături, între două catene polipeptidice:(fig. 5.3.)

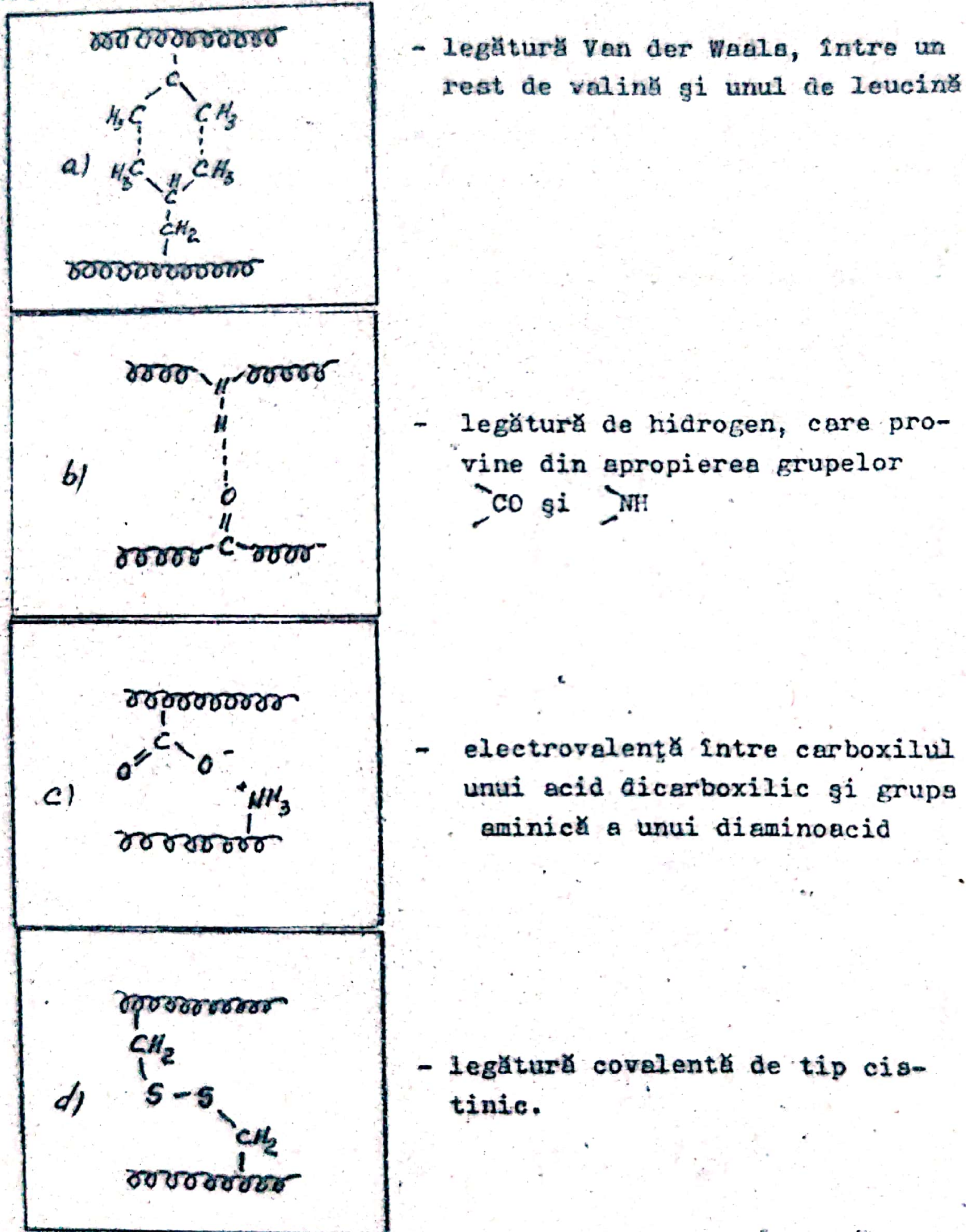


Fig. 5.3. - Tipuri de legături interlanțuri la keratină

Scanned with OKEN Scanner

5.1.1.4. - Structura cuaternară (fibrilară)

Studii electronice au demonstrat că 2 - 3 elice α sînt combinate la un loc, formînd o protofibrilă şi că la rîndul lor, 11 protofibrile sînt asamblate într-o microfibrilă.
Microfibrilele sînt imersate într-o matrice ce formează subsatanţa corticală.
Cercetările roentgenografice şi microscopia electronică a fibrelor Keratinice, arată că microfibrilele pot fi împachetate în diferite moduri: neordonate, în spirală, în straturi curbate, în straturi drepte, în reţele cristaline.

5.1.2. - Structura morfologică a fibrei de lînă

Din punct de vedere morfologic, lîna are o construcţie complicată.
Cunoaşterea structurii morfologice, a straturilor arhitecturale componente ale fibrei, prezintă un interes teoretic şi practic deosebit, explicat prin aceea că proprietăţile fizico- mecanice ale fibrei, rezistenţa la agenţi chimici, comportarea sa în pro esele de finisare, sînt puternic influenţate de forma, structura şi compoziţia diferitelor elemente care constituie fibra.

Este unanim admis că în componenţa fibrei de lînă se găsesc structural, trei zone principale, sau tri straturi celulare distincte:

- Stratul cuticular (cuticula), care se găseşte la suprafaţa fibrei şi care are un aspect solzos caracteristic;
- Stratul cortical sau cortexul, este partea care constituie corpul propriuzis al fibrei;
- Stratul medular sau medula, se găseşte în partea interioară a fibrei, sau poate lipsi în cazul fibrelor fine.

Staratul cuticular (cuticula) constituie o teacă solzoasă, protectoare a cortexului, de care este strîns legată.
Studiile efectuate cu ajutorul microscopului optic arată că celulele solzoase ale lînii nu sînt omogene, ci constau din părţi mai puţin ordonate, spaţii goale, bastonaşe, pori, umflături, fisuri longitudinale, pachete de formă micelară.
Distrugerea stratului solzos conduce la o scădere simţitoare a rezistenţei fibrelor şi a luciului.

Solzii au un rol deosebit în tehnologia mecanică de filare şi în tehnologiile chimice de piuare şi împîslire.

Lungimea lanţurilor macromoleculare polipeptidice care

alcătuiesc materialul proteic din cuticulă este comparabilă cu a lanţurilor din întreaga fibră.
Referitor la compoziţia în acizi aminici, cuticula este mai bogată în cistină şi mai săracă în lizină; de asemeni hidrolizatul cuticulei prezintă un conţinut mai ridicat de glicină şi serină. Fenomenul de oxidare asupra cistinei are loc aproape în exclusivitate în cuticula fibrei

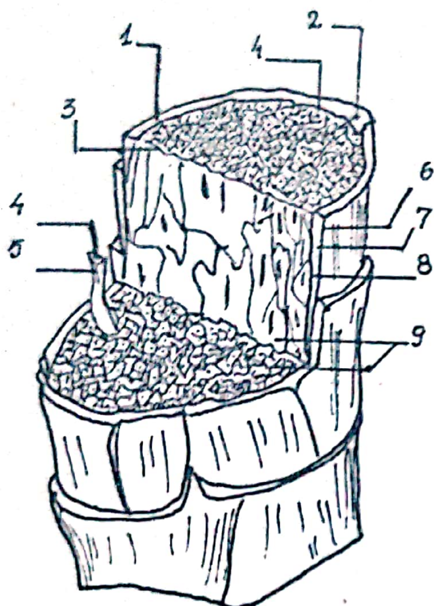


Fig. 5.4. - Structura morfologică a fibrei de lînă.
1 - membrana celulară;
2 - paracortex; 3 - ortocortex
4 - microfibrilă; 5 - macrofibrilă; 6 - epicuticula;
7 - exocuticula; 8 - endocuticula; 9- resturi proteice.

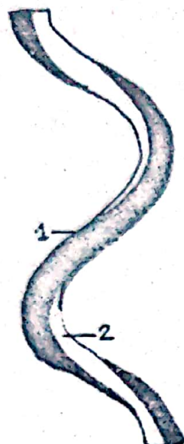
Stratul cortical este constituientul cel mai important al fibrei, atît prin masa sa, cît şi prin proprietăţile care le conferă fibrei. El reprezintă cca 90% din masa fibrei şi determină aproape exclusiv proprietăţile fizice ale fibrei ca: elasticitatea, rezistenţa mecanică, etc.
Proprietăţile chimice precum şi cele tehnologice ale lînii, sînt de asemeni influenţate de cortex.

Celulele corticale sînt lipite între ele printr-un ciment proteinic.

O deosebită realizare privind cunoaşterea structurii cortexului, a constituit-o descoperirea structurii lui bilaterale.(Fig. 5.5).
La baza aestei descoperiri stă deosebirea de afinitate tinctorială a elulelor cortexului. Astfel, prin folosirea de coloranţi bazici, o parte din secţiunea transversală a fibrelor de lînă, se colorează mai intens în coloranţi bazici şi se umflă

mai puţin în mediu alcalin de cît cealaltă parte. S-a observat că partea care care prezintă cea mai mare afinitate pentru coloranţii bazici corespunde părţii exterioare a ondulaţiei fibrei.

Fig. 5.5. - Structura bilaterală a cortexului.



S-a demonstrat că stratul cortical al al fibrei este format din două cheratine diferite, respectiv din două părţi semicilindrice, unite între ele în mod organic.
Aceste două fracţiuni se înfăşoară una în jurul celeilalte în spirală, astfel încît fiecare este situată întotdeauna de aceiaşi parte a ondulaţiei, în exterior sau în interior.
Cele două fracţiuni ale cortexului sînt numite ortocortex şi paracortex.

Există deci, diferenţe mari între ortocortex şi paracortex în ceea ce priveşte comportarea lor faţă de reactivii chimici şi chiar faţă de apă.
In mediu alcalin celulele orto se umflă mai puternic de cît cele para, şi aceasta explică de ce fibrele de lînă fină se răsucesc la tratare cu soluţii alcaline.
Prin acţiunea acidului sulfuric asupra lînii, este degradat mai întîi ortocortexul şi mai tîrziu paracortexul.

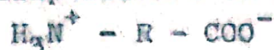
<u>Medula</u> La fibrele de grosime mijlocie şi mare apar axial spaţii mari ocupate de o substanţă medulară diferită de restul fibrei.
Uneori stratul medular este continuu şi desvoltat, reducînd mult grosimea staratului cortical; altéori este întrerupt şi subţire.
Acest strat cc stituie un mare defect din punct de vedere tehnologic.Se crede că zona medulară este rezultatul unei insuficienţe cheratinizări în timpul formării fibrei şi a lipsei de sulf.

5.1.3. - Proprietăţile chimice ale fibrei de lînă

Fibra de lînă, la fel ca toate substanţele albuminoide are un caracter amfoter, legat de prezenţa în structura acesteia

a aminoacizilor bibazici, ca acidul asparagic şi glutamic, precum şi a acizilor diaminici, ca lisina şi arginina.
La comportarea amfoteră contribuie, deşi într-o măsură foarte mică şi grupele carboxilice, respectiv aminice terminale ale lanţurilor polipeptidice.

Pentru formularea caracterului amfoter al cheratinei se foloseşte aceiaşi simplificare ca pentru aminoacizii simpli:

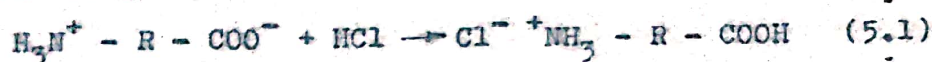


$$H_3N^+ - R - COO^-$$

Formularea semnifică faptul că totalitatea grupelor acide şi bazice se neutralizează reciproc, deci că proteina se găseşte la punctul izoelectric.

Existenţa acestui punct izoelectric, respectiv, a unei zone izoelectrice este confirmată de curbele de titrare ale lînii.

Combinarea cheratinei cu acizii şi bazele, poate fi formulată prin reacţiile:



$$H_3N^+ - R - COO^- + HCl \rightarrow Cl^- \, {}^+NH_3 - R - COOH \qquad (5.1)$$



$$H_3N^+ - R - COO^- + NaOH \rightarrow H_2N - R - COO^- \, {}^+Na \qquad (5.2)$$

In mediu acid lîna reacţionează ca o bază, deci se retitrează grupările carboxilice. In mediu alcalin se retitrează grupele aminice, lîna acţionînd ca un acid.

Capacitatea de combinare a lînii cu acid clorhidric şi hidroxid de potasiu, în funcţie de pH şi temperatură este ilustrată în figura 5.6.

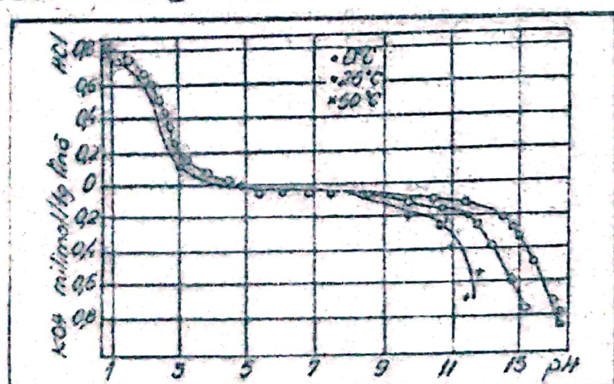


Fig. 5.6. - Curbele de titrare ale lînii cu acid clorhidric şi hidroxid de sodiu.

Ca o caracteristică a curbelor de titrare se remarcă faptul că în intervalul de pH 4 - 8 sînt legate cantităţi mici de acizi, respectiv baze, datorită existenţei în această zonă, a unui număr maxim şi egal de grupe bazice şi acide, care se neutralizează reciproc în punţile transversale.

Scanned with OKEN Scanner

O altă caracteristică a curbelor de titrare este aceia că variaţia combinării lînii cu acidul, în funcţie de temperatură este mai mică la acid faţă de alcalii.

Prezenţa unui electrolit neutru în soluţia de acid sau bază determină dispariţia zonei în care combinarea este redusă.

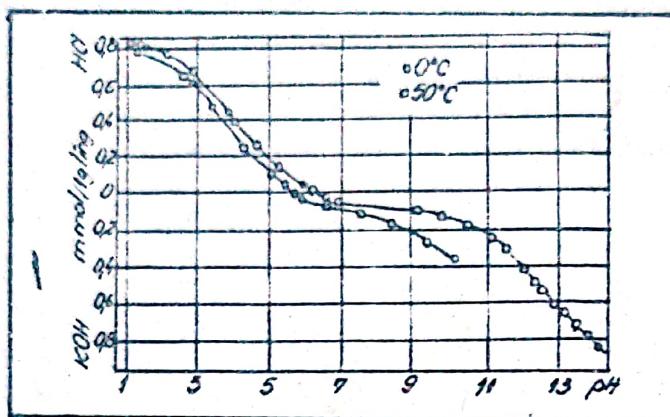


Fig 5.7. - Combinarea lînii cu acidul clorhidric şi temperatura, în prezenţa clorurii de sodiu.

Combinările maxime nu sînt influenţate de clorura de sodiu.

Combinarea lînii cu acizii tari este complet reversibilă şi lîna nu suferă degradări, pînă la atingerea cantităţii de 0,8 mmol de acid/gram lînă.

Curba legării acidului sulfuric urmează în general, pe acea a acidului clorhidric, cantitatea absorbită fiind însă mai mare (Fig. 5.8.)

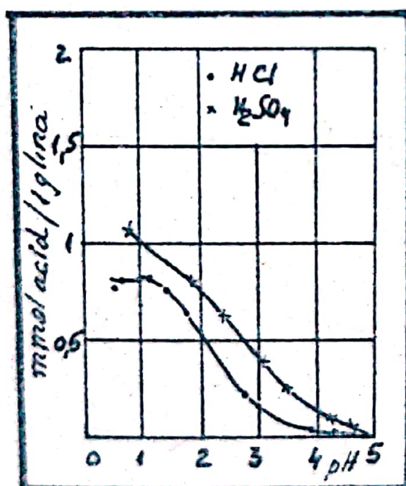
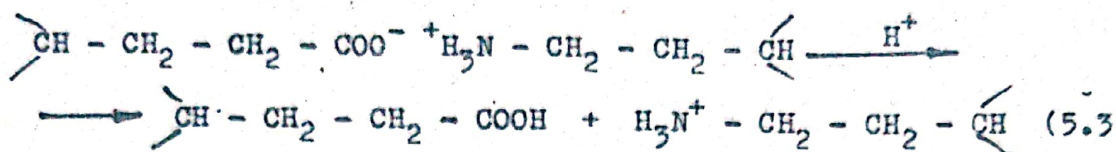


Fig. 5.8. - Combinarea lînii cu acizii sulfuric şi clorhidric.

5.1.3.1. Acţiunea acizilor asupra lînii

In general lîna are rezistenţă bună faţă de acizi. Totuşi, în operaţiile de vopsire şi de carbonizare, care necesită temperaturi înalte, se pot produce uneori alterări grave ale fibrei de lînă. Acestea se manifestă prin modificarea rezistenţei fibrei şi prin schimbarea tuşeului (devine mai aspru)

Combinarea lînii cu acizii are loc şi prin desfacerea legăturilor transversale tip sare, cu influenţe corespunzătoare asupra elasticităţii fibrei.



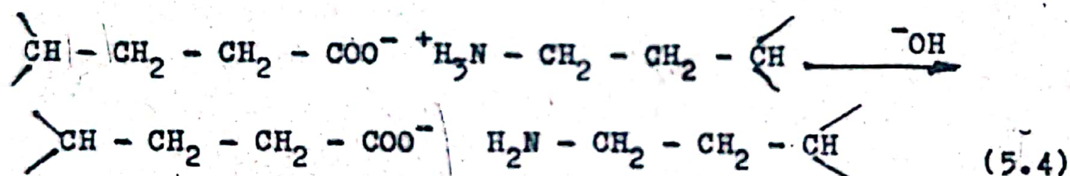
Pe de altă parte, în condiţii de temperatură ridicată şi umiditate poate avea loc şi hidroliza lanţurilor principale polipeptidice, cu scăderea proprietăţilor mecanice ale fibrelor de lînă.

Foarte important de subliniat este faptul că acizii nu acţionează asupra punţii cistinice, ceea ce explică rezistenţa particulară a lînii faţă de aceşti reactivi.

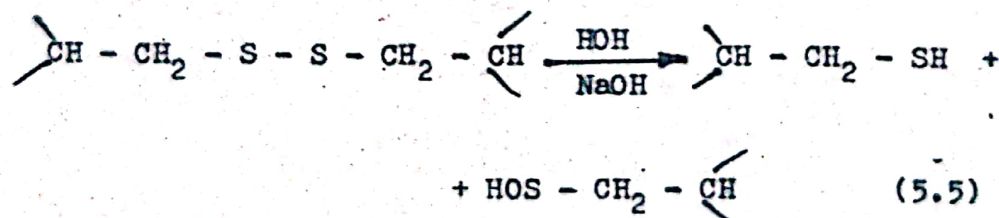
5.1.3.2. - Acţiunea alcaliilor asupra lînii

Este mult mai energică de cît cea a acizilor.

Are loc în primă fază o acţiune de distrugere a legăturilor transversale tip sare, după schema:



Alcaliile au acţiune hidrolitică de asemeni asupra legăturii peptidice principale dar şi asupra punţilor cistinice, conform schemei:



Degradarea poate merge în continuare, cu degajare de hidrogen sulfurat:

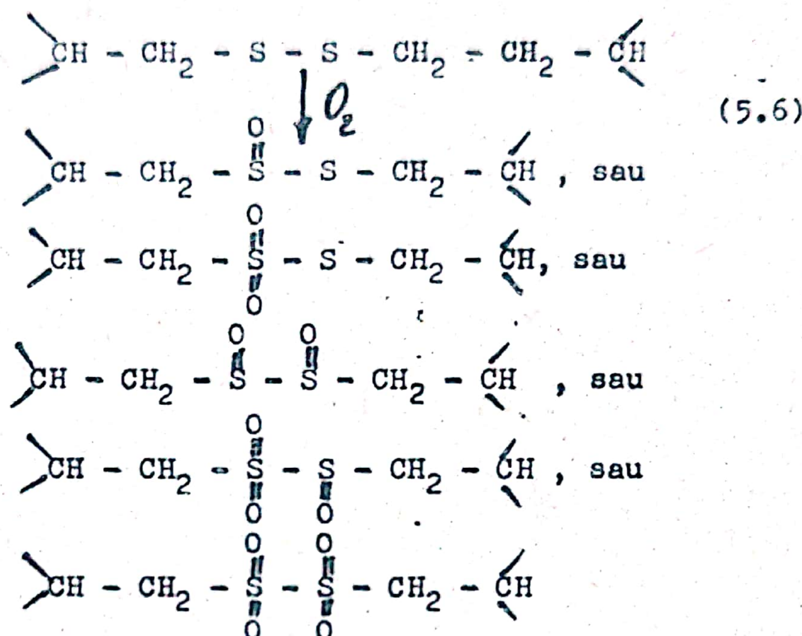


Folosirea alcaliilor este practicată în operaţiile de finisare textilă (spălarea lînii brute, piuare). Obligatorie în

aceste tratamente este folosirea carbonatului de sodiu pentru creierea mediului alcalin, la temperaturi maxime de 50°C.

5.1.1.3. - Acţiunea oxidanţilor asupra lînii

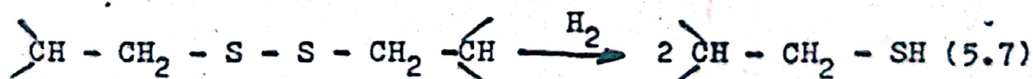
Acţiunea oxidanţilor se manifestă asupra punţii cistinice, conform schemelor:



Pentru practica finisării textilelor acţiunea oxidanţilor este importantă în procesele de albire.
Cea mai energică oxidare este dată de peroxidul de clor, care transformă aproximativ jumătate din cistina lînii în acid cisteic, restul de sulf trecînd în acid sulfuric.

5.1.1.4 - Acţiunea reducătorilor

Acţiunea reducătorilor are loc la puntea cistinică, conform reacţiilor:



In urma acestor reacţii apar numeroase catene laterale cisteinice, care se pot combina cu alcaliile.
Fibra prezintă o umflare mare, consecinţă a presiunii osmotice mari, determinată de echilibrul de membrană, care duce la solvire, în cazul unei cantităţi suficiente de alcalii, în soluţia în care se face tratarea fibrei.

Practic, se consideră că reducătorii folosiţi în tehnologia albirii (bisulfitul şi hidrosulfitul de sodiu) nu degra-

dează sensibil fibra.

5.1.4. - Insoţitorii fibrei de lînă

Impurităţile lînii brute, se împart în două categorii
- impurităţi care însoţesc fibra în creşterea ei;
- impurităţi accidentale.

Impurităţile totale ale fibrei variază între 30 -80% din greutatea ei şi sînt de regulă funcţie de fineţea fibrei, lînurile fine avînd o cantitate mai mare de impurităţi.

Prima categorie cuprinde trei tipuri de impurităţi şi anume:

- Săruri solubile. Ca un produs al glandelor sudoripare, transpiraţia, potrivit cu natura ei, este solubilă în apă, şi deci poate fi îndepărtată cu uşurinţă de pe lînă. Lînurile brute conţin în funcţie de originea, fineţea şi locul în cadrul cojocului cca. 5% pînă la 13% transpiraţie, care se compune din 70-90% în greutate K_2CO_3, 5-12% K_2SO_4, 2-5% KCl, Na_2SO_4, şi 3% săruri organice - săruri de potasiu şi sodiu ale acizilor graşi, solubile în apă. Datorită acestei compoziţii chimice şi în special carbonatului de potasiu, slab alcalin, transpiraţia lînii, atunci cînd procesul de spălare este condus riguros, poate prelua şi sarcina de a contribui la curăţire, ca un detergent

- "Grăsimea lînii". Dintre toate materiile însoţitoare ale lînii brute grăsimile sînt cele mai importante. Grăsimea este secretată de glandele sebacee şi are rolul de protejare a fibrei pe corpul animalului. Lîna poate conţine 6 - 20% grăsime, această cantitate depinzînd în primul rînd de rasă şi în general de fineţea fibrei. S-a stabilit că odată cu creşterea fineţei fibrei, creşte şi cantitatea de grăsime.

Denumirea de grăsimi este improprie, în realitate este vorba de un amestec de acizi graşi liberi, de esteri ai acizilor graşi superiori cu alcooli graşi superiori şi alcooli graşi liberi. Aşa zisa grăsime din lînă conţine deci, 50 -55% esteri, 40-45% substanţe nesaponificabile; 1-2% acizi graşi liberi.

Acizii sînt în parte identici cu cei din cerurile obişnuite, cu 14-30 atomi de carbon şi chiar mai mulţi; se găsesc însă şi acizi inferiori.

Alcoolii fac parte din clasa sterolilor, al căror re-

prezentant principal este colesterolul - $C_{27}H_{45}OH$:
Alături de colesterol, s-au mai identificat în grăsimea lînii izocolesterolul, alcoolul cerilic şi alcoolul carnaubic. Colesterolul şi izocolesterolul reprezintă cca 1/3 din totalul substanţelor nesaponificabile.

Subsatanţa „grasă"este întinsă ca o peliculă pe fibră, din loc în loc, prezentînd aglomerări.

Cercetări microscopice au ilustrat fisuri şi orificii prezentate de fibrele de lînă degresate; aceasta demonstrează repartizarea grăsimii nu numai la suprafaţa fibrei,ci şi în porii capilarei, sau interfibrilar (acţionînd ca un lubrefiant al articulaţiilor).
Este cunoscut faptul că vîrfurile fibrelor prezintă o cantitate mai mică de grăsime, de cît restul fibrei.
Si indicele de aciditate al grăsimii variză în lungul fibrei, fiind mai mare la vîrf. De asemeni, prin depozitare, indicele de aciditate creşte, lucru care se reflectă printr-o uşurare a operaţiei de spălare.

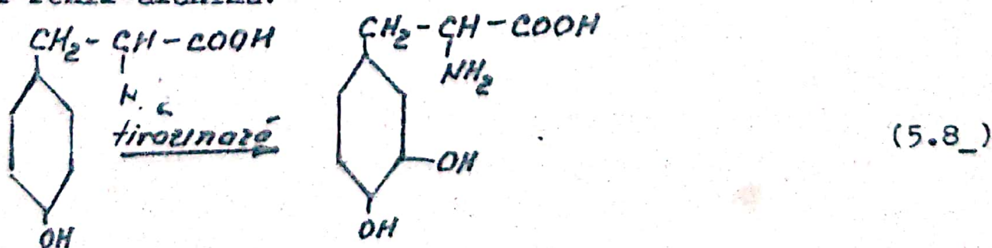
Grăsimea lînii influenţează substanţial însuşirile fizico - mecanice ale lînii.

- Pigmenţii, care nu se îndepărtează prin operaţia de spălare, şi care dau unor categorii de lînă coloraţia specifică, care variază de la cenuşiul deschis sau galbenul deschis (aşa numitele lînuri albe), pînă la cafeniul roşcat sau negru.

Coloranţii naturali apar ca granule în cortex, dar mai cu seamă în medulă, în cazul prezenţei acesteia.

Partea cea mai importantă din pigmenţi se numeşte melanină şi se pare că ia naştere din oxidarea aminelor aromatice, sub influenţa tirozinazei.

Sub acţiunea tirozinazei, tirozina este oxidată la dihidroxi-fenil-alanina:



In continuare tirozinaza catalizează oxidarea pînă la formarea melaninei, a cărei structură exactă polimoleculară nu este cunoscută

→ Melanină.

(5.9)

- Din categoria impurităţilor accidentale, fac parte

- Impurităţi care se îndepărtează în procesul de spălare - <u>impurităţi pămîntoase</u>, aderente pe blana animalului. In medie s-au găsit 5-30% impurităţi pămîntoase, potrivit cu originea şi fineţea fibrei.

Aceste impurităţi sînt dislocate de pe fibre, odată cu dislocarea murdăriei grase.

De menţionat, că modul de conducere a procesului de spălare trebuie să asigure sedimentarea acestor impurităţi la începutul procesului, cum şi emulsionarea continuă a lor, pentru împiedicarea redepunerii.

- <u>Impurităţi vegetale</u>, care nu pot fi îndepărtate prin procesul de spălare şi care sînt:scaieţi, ierburi, fibre de iută, cînepă, in, provenite din sacii de ambalaje, etc.

Lîna care conţine peste 3% impurităţi vegetale, necesită operaţia de carbonizare, în vederea înlăturării acestora.

Scanned with OKEN Scanner

5.2. - Tratamente de curăţire - albire a fibrelor de lînă

5.2.1. - Spălarea lînii brute

Spălarea lînii brute este operaţia prin care se îndepărtează impurităţile solubile în apă („suintul"), impurităţile emulsionabile în apă, sau solubile în solvenţi organici („grăsimea") şi impurităţile pămîntoase.
Această operaţie trebuie executată înaintea oricărei operaţii de prelucrare mecanică sau chimică a fibrelor de lînă.

Indepărtarea „grăsimii" nu trebuie realizată complet,ci în funcţie de destinaţia lînii. Pentru firele pieptănate, lîna trebuie să mai conţină un procent de 0,8 - 1,3% grăsime, iar pentru firele cardate, ea trebuie să mai menţină un procent de 1,5 - 2% grăsime.

5.2.1.1. - Procedeul clasic de spălare a lînii brute

Spălarea clasică a lînii brute se execută pe cale umedă şi în majoritatea cazurilor în mediu alcalin, la pH 9-10, realizat de carbonat de sodiu şi săpun.

Procedeele folosite în spălarea lînii brute, pot fi alese astfel încît să se poată obţine din apele de spălare, sărurile de potasiu şi lanolina brută.

Cînd se urmăreşte obţinerea sărurilor de potasiu, spălarea se efectuiază în două etape şi anume:

- desuintarea, care se realizează prin tratarea lînii numai cu apă, în vederea extragerii sărurilor solubile;
- degresarea, care urmăreşte îndepărtarea „grăsimii".

Pentru desuintare, se folosesc aparate speciale, în care lîna, circulînd pe o bandă transportoare, este stropită succesiv, cu ape de spălare de concentraţie descrescîndă în săruri de potasiu (procedeul Mallard).
Soluţiile de săruri obţinute prin desuintare au proprietăţi detersive, datorită sărurilor de potasiu ale acizilor oleic, stearic, precum şi datorită diferiţilor compuşi de amoniu, rezultaţi din descompunerea ureei. Se mai găsesc - contribuind astfel la însuşirile coloid protectoare ale soluţiei - şi aminoacizii proveniţi din descompunerea substanţelor proteice.

Degresarea se realizează de obicei într-o aparatură adecvată - Leviatane - formate din 3-5 bazine, prin care lîna

este mişcată cu ajutorul unor dispozitive speciale.
Detaliile constructive ale aparatelor de spălare, trebuie să corespundă aspectului scăderii capacităţii de spălare a flotei, odată cu creşterea gradului de impurificare.
Din acelaşi motiv, este importantă şi desfacerea lînii într-o maşină specială, înainte de intrarea în agregatul de spălare. Această desfacere, pe lîngă că asigură o mai bună spălare, favorizează şi îndepărtarea prin scuturare a unei părţi din impurităţile pămîntoase.

Mecanismul degresării lînii este în esenţă acel al înlăturării murdăriei grase (capitolul 1). La acţiunea săpunului folosit în spălare se adaugă şi cel al al săpunurilor existente în lînă şi a celor rezultate din saponificarea acizilor graşi liberi. Această saponificare se realizează sub acţiunea carbonatului adăugat.

Carbonatul de sodiu măreşte în paralel capacitatea de pătrundere a săpunului, prin influenţa pe care o are asupra umflării fibrei şi contribuie la reducerea tensiunii interfaciale fibră - murdărie.
Totuşi, capacitatea detersivă a soluţiei de spălare, care reprezintă însăşi capacitatea de spălare a ei, este micşorată într-o anumită măsură de adaosul de alcalii.

Acţiunea optimă de spălare a săpunului în cazul lînii brute este în jurul pH-ului 9, care corespunde si condiţiilor de menajare a fibrei.

In ceea ce priveşte concentraţiile de săpun şi carbonat de sodiu, ele sînt funcţie de natura lînii.
Se consideră că acţiunea carbonatului de sodiu nu este periculoasă în primele bazine, cît timp nu este îndepărtată grăsimea lînii, care acţionează ca un strat protector. Cînd acest strat protector este îndepărtat în cea mai mare parte, bazinele 3 -4, se evită alcalinizarea soluţiei.
Se recomandă a se ţine seama şi de cantităţile de săpun rezultate din fracţiunile saponificabile ale grăsimii lînii.

Referitor la regimul de temperatură, acesta este următorul: 42°C în primul bazin, ridicarea treptată în următoarele, pînă la 48-50°C şi apoi coborîrea treptată a acesteia, în ultimile.
Acest regim de temperatură are în vedere necesitatea de a nu se

îndepărta brusc grăsimea lînii în primul bazin, fapt care ar determina o murdărire a fibrei cu alte impurităţi, nemaifiind protejată de grăsimea lînii. Temperatura de 42°C este în jurul punctului de topire a grăsimii lînii şi deci îndepărtarea acesteia începe din bazinul 2.
Temperatura de 50°C nu trebuie depăşită, considerîndu-se sensibilitatea lînii în mediu alcalin.

In tabelul 5.1. este redat orientativ, un regim de spălare, pentru lînă de calitate superioară:

Tabelul 5.1.

Bazinul	Temperatura (°C)	Carbonat de sodiu g/l	Săpun g/l
1	42	0,5	0,1
2	45	4,5	1
3	48	4	1,2
4	45	3	1,2
5	25 - 30	-	-

Un fenomen deosebit de important în spălarea lînii brute este legat de hidroliza săpunului.
Din soluţiile de săpun lîna absoarbe atît hidroxidul alcalin, cît şi acidul gras. Această absorbţie nu se face totuşi în proporţii echivalente şi anume, este absorbit mai mult hidroxidul alcalin (tabelul 5.2)

Tabelul 5.2 - Absorbţia selectivă de către lînă a anionului şi cationului, dintr-o soluţie de 0,25% săpun la 20°C, (în milimoli/g lînă)

	5'	10'	30'	60'	120'	24 ore
NaOH (Na^+)	0,035	0,058	0,063	0,073	0,085	0,107
Acid oleic (R^-)	0,009	0,014	0,018	0,028	0,032	0,04

Acizii graşi absorbiţi mai puţin, rămîn deci în exces în soluţie şi la un moment dat, încep să se depună pe fibră, sub formă de săpunuri acide - $NaH(RCOO)_2$- mai puţin solubile, cu cît deficitul de hidroxid creşte. Aceste săpunuri acide depuse pe lînă se îndepărtează foarte greu.
Fenomenul descris se poate întîmpla în tratarea lînii cu o solu-

ţie de săpun „neutral" şi este cunoscut sub expresia „lîna a ucis săpunul". Fenomenul descris este dependent de concentraţia de săpun, apariţia lui fiind favorizată de diluarea soluţiei. Rezultă clar, necesitatea unui exces de alcalii în baia de spălare cu săpun.

Acţiunea alcaliilor în soluţiile de săpun este deci complexă şi cuprinde procese ca:saponificare, îmbunătăţirea acţiunii săpunului, împiedicarea depunerii săpunurilor acide pe fibră.

5.2.1.2. - Procedee moderne de spălare a lînii brute

Deşi procedeul clasic de spălare cu săpun şi carbonat de sodiu este astăzi aproape dominant pe scară mondială, totuşi există o intensă preocupare de înlocuire, sau de îmbunătăţire a acestui proces, dat fiind realizarea acesteia în mediu alcalin, mediu în care lîna este deosebit de sensibilă.

Cerinţele care se impun astăzi unui proces de spălare a lînii sînt următoarele:

- Obţinerea unui grad de alb suficient de mare.
- Degresarea avansată, în limitele cunoscute, funcţie de destinaţia lînii (cardare sau pieptănare), care rezolvă şi problema gradului de alb.

Cu privire la gradul de degresare - aspect mult discutat - se consideră că o lînă albă, clară, se poate obţine numai la un conţinut de grăsime rezidual, de 0,5 -0,8%. Cantităţi mai mari de grăsime şi pigmenţi incluşi în aceasta, provoacă încenuşirea lînii.

- Impîslirea minimă, cu menţinerea în acelaşi timp a capacităţii de împîslire.

Dacă în timpul procesului de spălare s-au produs fixări importante, capacitatea de împîslire este redusă.

- Menţinerea unor indici fizico-mecanici satisfăcători, care să asigure o comportare normală a materialului, în primul rînd în filatură.

Rezistenţa la rupere, alungirea, relaxarea, sînt indici care împreună cu anumiţi indici din filatură, ca:frecvenţa de rupere a benzilor, tendinţa de înfăşurare a benzilor, cantitatea de deşeuri, caracteristicile laminării, încărcarea electrostatică, ilustrează calitatea spălării.

Prin considerarea indicelui de relaxare a fibrelor, s-a

stabilit că pentru lîna spălată alcalin, stabilitatea la tensiuni continue, este mai mică; pentru fibra tratată la pH 12, timpul de relaxare după o întindere cu 40% a fost de 100 secunde, în timp ce pentru fibra tratată la pH 8, timpul de relaxare a fost de 100000 secunde.

Deci, spălarea clasică a lînii brute prezintă dezavantajul împîslirii și degradării acesteia, fapt care influențează negativ elasticitatea fibrei, factor hotărîtor în procesele de prelucrare și în timpul purtării.

Față de spălarea alcalină clasică se preconizează trei căi tehnologice noi și anume:

- spălarea izoelectrică (mediu slab acid);
- spălarea în mediu slab alcalin;
- spălarea neutră.

- Spălarea izoelectrică a fost propusă de Elöd și, deși a fost larg experimentată, nu a fost totuși extinsă, datorită greutăților provenite din coroziunea utilajului. De această metodă este legată desvoltarea detergenților neionici.

Substanțele neionice au putut fi folosite în spălarea izoelectrică, datorită lipsei de afinități față de fibra de lînă. Unii autori, plecînd de la faptul cunoscut, după care agenții neionici au totuși o comportare cationică în soluție, consideră că din această cauză ei sînt substantivi și, de aceia, mai puțin utili.
In realitate, caracterul cationic este foarte slab, ecranat de grupele lanțului principal și cationicitatea nu contribuie la formarea unei legături tip sare (precipitat), după cum o asemenea sare nu se produce nici la contactul unei soluții de agent anionic cu o soluție de agent neionic.

Avantajele agenților neionici constau în eficacități foarte bune chiar la concentrații reduse. Si acest lucru poate fi atribuit afinității reduse față de lînă, cantitatea dizolvată în baia de spălare rămînînd astfel activă aproape în întregime.

Inconvenientele folosirii lor constau în recuperarea anevoioasă a lanolinei, în impurificarea apelor reziduale care devin vătămătoare pentru pești.

- Spălarea neutră se bazează pe folosirea agenților anion activi, a căror putere de spălare depinde de:

- concentrația detergentului;

- pH-ul băii. Substantivitatea produsului este mai mare în mediu acid și scade în mediu alcalin sau în apă dură, putînd fi complet suprimată.

- Duritatea apei, a cărei influență variază după tipul substanței; de exemplu la produsele de tipul Igepon T este mai mică sau nulă, iar la alcoolii grași sulfatați, duritatea mărește capacitatea de spălare.

- Adaosul de electrolit neutru. In mediu alcalin puterea de spălare este micșorată prin adaos de electrolit, în timp ce în mediu neutru este mărită.

- Prezența altor detergenți sau emulgatori, care depind de condițiile concrete și în primul rînd de pH.

Trebuie subliniată eficacitatea adaosului de electrolit neutru, la spălarea în mediu neutru; de exemplu, pentru produsele de tipul Levapon T, un adaos de 5 g/l clorură de sodiu în apă dedurizată face ca o concentrație de 0,2 g/l detergent anionic să devină activă. In apă dură sînt necesare 10 g/l clorură de sodiu, concentrații mai mari nefiind esențiale.

In acest fel, produsele anion-active pot deveni comparabile, din punctul de vedere al prețului de cost, cu produsele neionice.

Lînurile spălate neutru mai prezintă și alte avantaje, ca de exemplu un grad de alb mai mare, împîslire redusă, elasticitate de volum mai mare.

Alte aspecte, ca păstrarea ondulării naturale și evitarea fixării în spălarea neutră, deși trebuie apreciate ca pozitive din punctul de vedere al menținerii însușirilor naturale ale fibrei, devin însă dezavantajoase în filatura de lînă pieptănată. Trebuie subliniat însă, că evitarea fixării în prima operație de prelucrare chimică se repercutează favorabil asupra produsului finit.

Alte aspecte comparative se referă la comportarea diferită în uscare. Datorită umflării reduse în spălarea neutră, în condiții egale, lînurile astfel spălate se usucă mai repede.
In filatura de lînă pieptănată, faptul că lîna spălată neutru cedează mai ușor apa, poate deveni o sursă de inconveniente, urmare a încărcării electrostatice care provoacă tendința de înfășurare a pretortului.

- Spălarea slab alcalină folosește alături de carbonatul de sodiu detergenți sintetici. Se pare că în procedeele de spălare slab alcalină se mențin avantajele spălării neutre, evitîndu-se inconvenientele acesteia din urmă.

Cu privire la realizarea spălării slab alcaline se pot aborda diferite căi:

- In primul bazin se adaugă 2 g/l carbonat de sodiu, iar în bazinele II,III,și IV, cîte 0,4 g/l detergent neionic. Deși soluția din primul bazin este alcalină, temperatura poate fi mai ridicată, pînă la 55°C, ținînd seama că lîna este încă protejată, în acest bazin de grăsime.

- O altă variantă constă în folosirea unui amestec de detergenți anionici și neionici.

Din literatură reiese că lîna spălată astfel are un grad de alb mai bun de cît în spălarea clasică, albul e mai stabil, umflarea procentuală mai mică, pH-ul extractului apos mai mic, degradarea, evidențiată prin solubilitatea în alcalii și în soluție uree-bisulfit, mai mică.

Ca dejavantaj, remarcăm folosirea detergenților neionici.

- Un procedeu care în esență reprezintă o spălare în mediu slab alcalin, este acela denumit prin „șoc alcalin".

Principiul acestui procedeu, care folosește detergenți anionici este următorul: în bazinul I se adaugă agentul de spălare anion activ; în mediu neutru, agentul anionic este substantiv față de fibra de lînă, deci în primul bazin va avea loc o adsorbție a detergentului de către fibră. In bazinul II și eventual și în bazinul III, se adaugă carbonat de sodiu 2-3 g/l; în mediu alcalin substantivitatea detergentului anionic este mai mică, se produce desorbția detergentului, concomitent cu procesul de îndepărtare a grăsimii de pe lînă.

De menționat că prețul de cost al acestui procedeu este mai mic ca al procedeului clasic, cu carbonat de sodiu și săpun.

5.2.2.- Carbonizarea

5.2.2.1. - Obiectivele carbonizării

Carbonizarea este o operaţie chimică în vederea înlăturării însoţitorilor vegetali ai fibrei de lînă.

Metodele mecanice de înlăturare a impurităţilor vegetale sînt folosite mai ales în cazul lînurilor destinate filaturii pieptănate, la care trebuiesc evitate tratamentele chimice energice.

Pentru filatura de lînă cardată, atît în ceea ce priveşte lîna, cît şi articolele reintroduse în circuitul tehnologic, care conţin şi părţi vegetale provenite din aţă, căptuşeli, se folosesc însă pe scară largă tratamentele chimice.
Aceste tratamente se aplică şi ţesăturilor de lînă, cu un conţinut relativ mare de impurităţi celulozice, care nu pot fi îndepărtate prin scuturarea manuală.

Carbonizarea se bazează pe următorul principiu: tratarea materialului cu soluţii de acizi minerali (sulfuric, clorhidric), sau cu săruri acide, uscare şi încălziri la temperaturi peste 100°C. La aceste temperaturi, acizii transformă celuloza în hidroceluloză friabilă, care poate fi uşor îndepărtată prin scuturare. Este posibil ca o parte din substanţele celulozice să fie realmente carbonizată, în sensul dezhidratării celulozei pînă la cărbune.

Tratamentulrealizat în cele mai multe cazuri cu acid sulfuric, influenţează relativ puţin lîna, dacă este aplicat corect.

5.2.2.2. - Chimismul operaţiei de carbonizare

Pentru stabilirea parametrilor optimi într-un proces de carbonizare, se studiază, pe lîngă efectul acţiunii acidului asupra celulozei şi modificările suferite de lînă.

In afara reacţiei dorite, de degradare a celulozei (materialul constituient al impurităţilor vegetale), acidul mai poate intra în următoarele reacţii posibile:

- Reacţia acidului sulfuric cu polielectrolitul keratinic

Dacă viteza de vopsire a lînii cu unii coloranţi creşte cu creşterea degradării fibrei, totuşi, capacitatea tinctorială- în sensul cantităţii de colorant fixată în condiţiile obişnuite de vopsire - se modifică, devenind mai mică pentru coloranţii

acizi şi mai mare pentru cei bazici.

Se consideră că după legarea electrovalentă a acidului sulfuric la grupele aminice din lînă, în timpul carbonizării finale, se formează acizii sulfaminici, conform reacţiei:



$$R\begin{matrix}COOH \\ NH_2\end{matrix} + HOSO_3H \longrightarrow R\begin{matrix}COOH \\ NHSO_3H\end{matrix} \qquad (5.10)$$

Reacţia ar determina, prin formarea acizilor sulfaminici, o micşorare a numărului de grupe aminice libere, o mărire a încărcării electrice negative a lînii, cu modificarea comportării tinctoriale corespunzătoare, adică micşorarea capacităţii de fixare electrovalentă a coloranţilor acizi.

Deoarece grupele $-NH_2$ sînt sediile la care se leagă chimic coloranţii acizi, blocarea lor după reacţia de mai sus, micşorează capacitatea de vopsire cu aceşti coloranţi.
Pe de altă parte creşte caracterul acid al lînii, ceea ce explică creşterea capacităţii de vopsire cu coloranţi bazici.

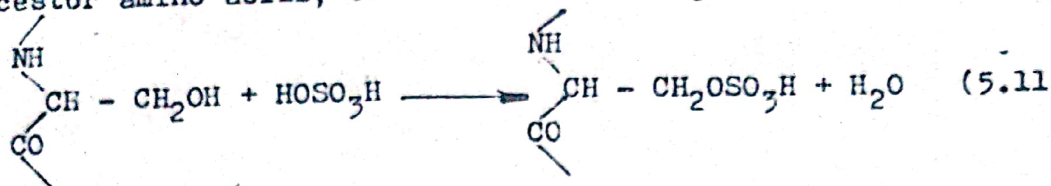
Modificarea capacităţii tinctoriale a lînii prin carbonizare nu constituie un inconvenient, în măsura în care se produce în mod uniform pe toată ţesătura.In cazul fibrelor, neuniformitatea este mai puţin periculoasă, deoarece în filatură, amestecul este omogenizat).

In carbonizarea ţesăturilor nevopsite, orice neuniformitate, în sensul unei concentrări locale de acid sulfuric, provenită fie de la tratarea cu soluţie acidă, fie de la stoarcere, fie de la uscare, va detrmina în vopsirea cu coloranţi acizi, apariţia unor pete mai deschise, în locurile unde acţiunea acidului a fost mai energică.

Modificarea capacităţii tinctoriale este influenţată şi de viteza de uscare. Uscarea mai rapidă determină şi o modificare tinctorială mai mică. De asemeni şi temperatura mai mare de tratare cu so ıţia de acid sulfuric determină o modificare tinctorială mai mică, probabil printr-o mai bună pătrundere si repartizare a acidului sulfuric în material.

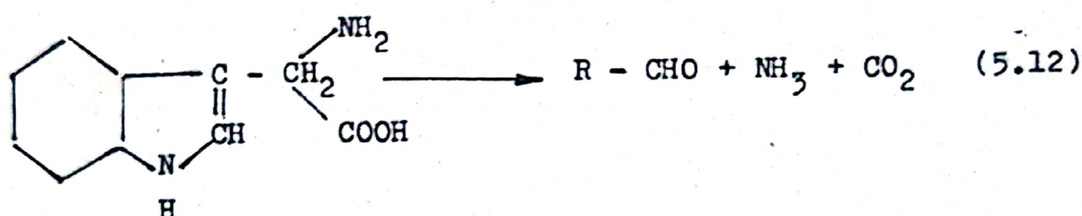
- <u>Reacţie acidului cu grupele hidroxilice ale oxiaminoacizilor (serina şi treonina)</u>. Aceactă reacţie este considerată, în lucrări mai noi, ca reacţia primară a acidului sulfuric concentrat cu lîna şi constă în esterificarea grupelor hidroxilice

ale acestor amino acizi, cu formare de sulfaţi de alchil:



Stabilitatea grupelor esterice la hidroliză acidă este foarte mare şi scindarea lor nu este posibilă fără degradarea lînii.

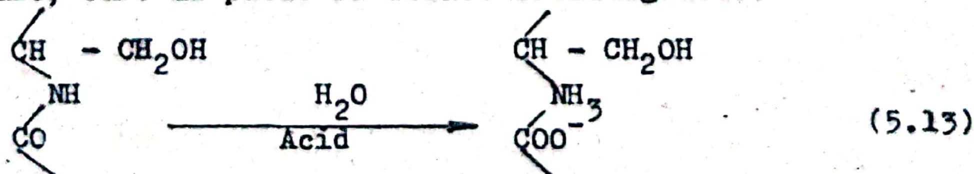
- Acţiunea destructivă, oxidantă, a acidului sulfuric asupra triptofanului, conform reacţiei:



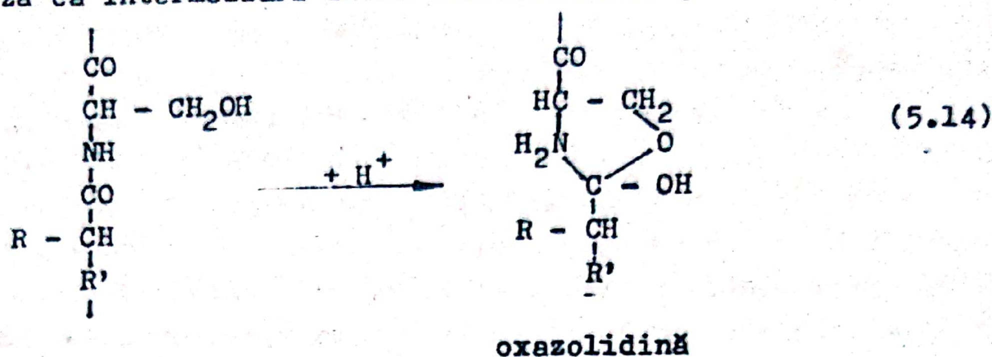
S-a găsit că în procesul de carbonizare se pot înregistra scăderi ale conţinutului de triptofan în lînă, de 20% şi chiar mai mult. Distrugerea triptofanului n-ar fi determinată numai de acţiunea acidului,ci şi de alţi agenţi, ca oxigen, transmiţători de oxigen (urmr de metale grele, săruri de cupru şi fier), dar mai cu seamă de hidraţii de carbon proveniţi din însoţitorii vegetali ai lînii şi din care prin hidroloză rezultă aldehide.

- Influenţa soluţiei acide asupra legăturilor peptidice în general şi în special asupra legăturilor la care participă hidroxiaminoacizii serina şi treonina, cu funcţia lor aminică.

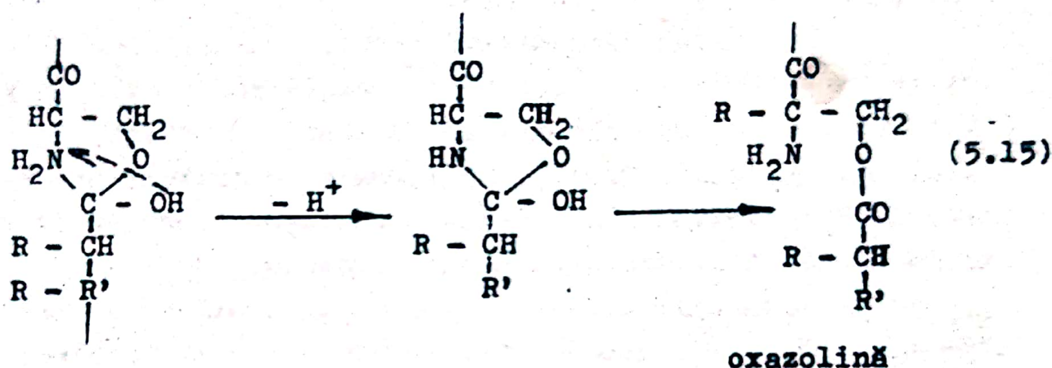
Stabilitatea legăturilor peptidice la care participă β hidroxi - α aminoacizii serina şi treonina, cu funcţia lor aminică, este mai mică de cît stabilitatea altor legături peptidice. Grupele -OH au un efect evident asupra legăturilor peptidice din imediata lor apropiere. In hidroliza acidă, în urma ruperii acestor legături peptidice, se formează noi grupe aminice terminale, care au putut fi dozate cromatografic.



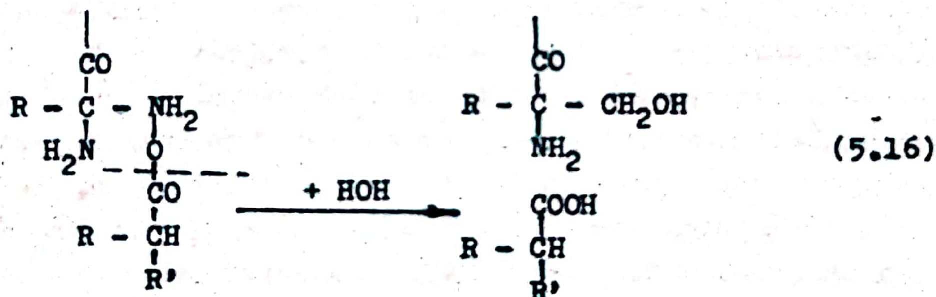
In legătură cu ruperea legăturilor peptidice în mediu acid, s-a emis ipoteza transformării N → O - peptidilice.
In migrarea acil N → O peptidilică, catalizată de acid, se formează ca intermediari inele oxazolidinice şi oxazolinice:



oxazolidină



oxazolină



După această ipoteză, în mediu acid, în condiţiile carbonizării. forma N-peptidilică se transformă în forma O-peptidilică, cu ruperea legăturii peptidice. La scăderea concentraţiei ionilor de hidrogen, în condiţiile prectice ale neutralizării după ardere, se refac legăturile peptidice originale, reacţia este deci reversibilă, în anumite condiţii.
Această ipoteză a fost verificată experimental, găsindu-se că după ardere, O- peptidil serina şi - treonina marginale sînt

puse în libertate, iar după spălare şi neutralizare, numărul acestor aminoacizi scade, deci s-a produs reacţia inversă.

Ipoteza transformării N,O-peptidilice explică unele aspecte importante în carbonizare:

- Dacă materialul îmbibat cu acid sulfuric este bine uscat înainte de ardere, solubilitatea finală în alcalii este mai mică, deoarece în absenţa umidităţii nu se produce hidroliza ireversibilă, acidul sulfuric produce numai transformarea peptidilică, care poate fi reversibilă, cu refacerea legăturilor peptidilice iniţiale, dacă neutralizarea se realizează imediat după carbonizarea propriu-zisă.

- Dacă lîna carbonizată este depozitată fără a fi neutralizată, în condiţii de umiditate, creşte solubilitatea în alcalii; s-a produs deci o degradare a lînii, deoarece, în prezenţa umidităţii, acidul hidrolizează formele o-peptidilice, esterice, reducîndu-se astfel numărul acestor forme, care ar putea fi transformate în forme peptidilice normale.

- Lîna carbonizată şi corect neutralizată, trebuie să fie tratată cu atenţie în cursul altor procese (albire, vopsire), deoarece chiar în condiţiile cele mai corecte de carbonizare şi neutralizare, tot se produce o rupere permanentă a unui număr de legături peptidice. Acidul sulfuric combinat cu lîna, nu este scindat prin neutralizare, ci numai după hidroliza completă. Lîna carbonizată este deci mai reactivă de cît lîna netratată.

- Neutralizarea finală are deci rol dublu:

- neutralizarea acidului legat electrovalent de lînă pentru a se produce un produs stabil la depozitare;

- refacerea unui număr de legături peptidice scindate.

5.2.2.3. - Realizarea practică a carbonizării

Folosirea acidului sulfuric este practic mai răspîndită. Procesul carbonizării cu acid sulfuric se realizează în patru etape şi anume:

- Tratarea materialului cu acid sulfuric
- Stoarcerea
- Uscarea la temperaturi sub 100°C
- Carbonizarea propriu-zisă, la temperaturi mai mari de 100°C.

- Tratarea materialului cu soluţii de acid sulfuric se realizează la temperatura ordinară, parametrul cel mai important fiind concentraţia. In mod obişnuit se folosesc soluţii de acid sulfuric de concentraţii de 4-6%.

Cercetările au stabilit influenţa concentraţiei soluţiei de acid asupra degradării fibrei de lînă, reflectată prin creşterea cantităţii de azot amoniacal şi a solubilităţii în alcalii, conform tabelului 5.3,

Tabelul 5.3.

Concentraţia de H_2SO_4, în %	-	2,5	5	7,5	10
Azot amoniacal (mg/g lînă)	0,20	0,58	0,96	1,38	2,15
Solubilitatea în alcalii (%)	12,6	14,6	15,8	17,3	24,5

In ceea ce priveşte temperatura băii de tratare, se pare că nu este avantajoasă o ridicare a temperaturii. Aceasta ar determina o absorbţie mai intensă a acidului sulfuric de către lînă, dar în detrimentul substanţelor celulozice, care nu leagă acidul, producînd şi o scădere a concentraţiei soluţiei de tratare.

Cu privire la durata menţinerii lînii în bazinele cu soluţia de acid sulfuric, după indicaţiile din literatură, ea variază între 10 şi 45 minute, substanţele vegetale necesitînd pentru îmbibare completă 20-30 minute, iar lîna, 4 minute. Totuşi, dacă durata de 20 minute este considerată ca necesară în procedeele discontinue, la elaborarea unui procedeu continuu pentru benzi şi pale pieptănate s-a găsit suficientă o durată de contact de numai 12 secunde.

S-a stabilit de asemeni că îmbibarea la o temperatură mai redusă, de exemplu de 10°C, reduce sorbţia acidului de către lînă, fără influenţa apreciabilă asupra cantităţii de acid sorbită de impurităţile vegetale.
Subliniindu-se avantajele unei tratări de scurtă durată, la temperaturi coborîte, se sugerează că acest procedeu ar fi posibil printr-o stropire a lînii cu soluţie acidă, urmată de stoarcere

între role.

Un aspect important în tratarea lînii cu soluţia de acid, este influenţa substanţelor cu activitate de suprafaţă.

Unele surse arată că auxiliarii permit reducerea concentraţiei de acid de la 4,5 - 6,7, la 2,5 -3% şi durata de imersare, de la 45 minute la 30 minute, putîndu-se reduce şi durata de carbonizare propriuzisă.

Unii agenţi de acest fel ar contribui la îndepărtarea din lînă a unei cantităţi mai mari de soluţie la centrifugare, ceea ce ar corespunde unei degradări mai mici.

De asemeni, un conţinut de 0,01 -0,02% agent de udare în baia acidă, determină obţinerea unei lîni mai curate, mai albe, mai pufoase.

Dacă se folosesc agenţi neionici, aceştia realizează chiar o mărire a rezistenţei firelor şi a randamentului de filare.

- Stoarcerea materialului după tratarea cu acid sulfuric trebuie să fie uniformă, mai ales în cazul ţesăturilor.

- Preuscarea fibrelor stoarse se realizează la temperatura de 50 - 60°C, trecîndu-se la faza următoare, numai dacă materialul are un conţinut mic de umiditate.

Incălzirea materialului la temperaturi mai mari de 100°C, în prezenţa umidităţii, este nocivă.

După unele cercetări, conţinutul de umiditate în timpul arderii, între 2 şi 55%, n-ar afecta proprietăţile chimice ale lînii. Nu s-a înregistrat modificarea randamentului (materia primă recuperată), nici a solubilităţii în alcalii, sau a pierderii la neutralizare. Dimpotrivă, influenţa conţinutului de umiditate a lînii în timpul arderii, asupra proprietăţilor mecanice, este sigură. De exemplu, la o lînă îmbibată cu o soluţie de 50 g/l acid sulfuric, lungimea de rupere a variat, funcţie de umiditatea în timpul arderii, în modul următor: la un conţinut de 2,7% umiditate, corespunzător unei durate de preuscare de 4 ore, lungimea de rupere a fost de 14,9 Km; la umiditatea de 4,4% (o oră preuscare), 13,5 Km; la umiditatea de 11% (0,5 ore preuscare), 13,3 Km. Prezenţa umidităţii la ardere slăbeşte caracteristicile mecanice ale materialului.

S-a stabilit pentru fiecare concentraţie de acid umiditatea critică, peste care degradarea fibrei creşte vizibil. Astfel, pentru concentraţia de acid sulfuric de 2,5% umiditatea

critică este 50%, pentru 5% este de 40%, iar pentru 7,5% este de 30%. Se observă că umiditatea critică scade cu creşterea concentraţiei, ceea ce indică nocivitatea carbonizării în cazul prezenţei umidităţii în încălzirea finală.

Si alte surse indică influenţa preuscării asupra rezistenţei la rupere a fibrei, stabilindu-se o corelaţie între temperatura de uscare şi pierderea de rezistenţă. Uscarea la 50°C nu provoacă pierderi detectabile de rezistenţă, la o lînă tratată 50 secunde, cu un conţinut de 6,8% acid. S-a găsit că lîna fină este atacată mult mai mult de cît cea groasă, la ridicarea temperaturii, la preuscare.

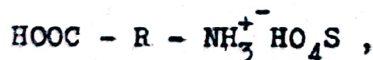
- Efectul încălzirii finale, atît asupra celulozei, cît şi asupra lînii este determinat de temperatură şi durată.

In mod obişnuit, pentru reuşita carbonizării, în sensul friabilizării celulozei, este necesară o temperatură de 100°C.

Cu privire la temperatura de ardere, se menţionează că aceasta depinde de o serie de factori ca:afînarea lînii, grosimea stratului de lînă, viteza aerului la încălzire, cantitatea de acid reţinută de impurităţile vegetale.
Cercetări mai noi arată că arderea la temperatura de 149°C, timp de 3 minute, oferă rezultate optime,stabilindu-se deci principiul arderii la temperatură ridicată şi durată scurtă.
In aceste condiţii, pentru un conţinut de 2,7% acid sulfuric şi o grosime a stratului de lînă de 40 mm., la o viteză a aerului de 2 m/s, s-a obţinut o carbonizare completă a componentelor vegetale.

5.2.2.4. - Tratamente finale carbonizării

In final, este absolut necesară o îndepărtare cît mai riguroasă a acidului sulfuric de pe material. Este vorba de acidul sulfuric legat electrovalent de lînă, după schema:



$$HOOC - R - NH_3^{+}\ HO_4S^{-} ,$$

şi cel pătruns în fibră cu apa de umflare.

Prin tratarea cu apă a materialului, acidul sulfuric din apa de umflare se diluiază, iar sarea formată se hidrolizează şi ea, eliberînd acidul.
Totuşi, pentru o hidroliză completă a sării formate, ar trebui un timp foarte îndelungat, de aceea, după spălarea cu apă rece, care îndepărtează o parte din acidul din fibră, urmează un tra-

Scanned with OKEN Scanner

tament alcalin (10 - 20 g/l carbonat de sodiu), care contribuie la o îndepărtare mai avansată - prin neutraţizare - a acidului rămas în fibră.

Tratarea cu soluţii alcaline, fără spălarea prealabilă cu apă, nu este indicată, din cauza căldurii de neutralizare care ar putea provoca degradarea fibrei.

Cercetări recente privind neutralizarea lînii carbonizate, au dus la următoarele concluzii:

- prin adaosul unor substanţe tensioactive în băile de neutralizare se facilitează eliminarea acidului din lîna carbonizată;

- această acţiune este intensificată de umezirea prealabilă a lînii cu substanţe tensioactive, deci de folosirea acestora şi la spălarea intermediară.

Cercetările efectuate s-au bazat pe constatarea că cele mai multe proteine au un conţinut ridicat de aminoacizi (30-40%) cu lanţuri laterale nepolare. Deoarece aceste lanţuri au o afinitate foarte slabă faţă de apă, ele prezintă în fază apoasă, tendinţa de a nu permite accesul moleculelor de apă în fibră. Totodată, lanţurile de proteină se apropie între ele, în fază apoasă, fenomen care a fost numit: „acţiunea hidrofobă reciprocă"

Transpunînd teoria menţionată la lînă, s-a constatat că această acţiune este mult mai redusă în soluţii cu conţinut de tenside, de cît în mediu apos. Acest fapt a condus la folosirea substanţilor tensioactive, atît la umezirea cît şi la neutralizarea lînii.

Influenţa favorabilă a substanţelor tensioactve în neutralizare, este ilustrată în figurile 5.9 şi 5.10

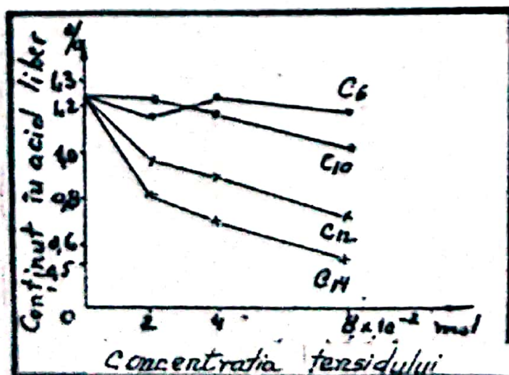


Fig. 5.9. -Influenţa concentraţiei diferitelor tenside (cu număr diferit de atomi de carbon), asupra neutralizării.

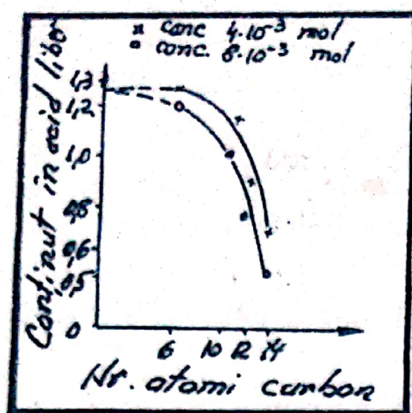


Fig. 5.10 - Influenţa lungimii lanţului hidrocarbonat a tensidului, asupra neutralizării.

Se remarcă influenţa pozitivă în procesul de neutralizare, a tensidelor care conţin în lanţul hidrofob un număr mai mare de 10 atomi de carbon.

5.2.2.5. - Alte procedee de carbonizare

Acidul sulfuric poate fi înlocuit cu sulfat acid de sodiu, clorură de magneziu, sau clorură de aluminiu; substanţe care se descompun la temperatura ridicată a procesului, degajînd mediu acid.

Pentru folosirea acestor săruri este necesară însă, o temperatură mai mare (120 - 130°C), pentru încălzirea finală.

Trebuie precizat că folosirea acidului clorhidric este mai periculoasă pentru lînă de cît cea a acidului sulfuric. Pentru evitarea degradărilor hidrolitice provocate de soluţiile de acid, există procedee de carbonizare cu acid clorhidric gazos, la temperaturi de 90 -95°C.

5.2.2.6. - Locul carbonizării în fluxul tehnologic

Cu privire la problema carbonizării în fibre sau în ţesătură, este hotărîtor procesul de fiare. Pentru filatura cardată este necesară carbonizarea în fibră, iar pentru cea pieptănată, dacă este necesară, carbonizarea se realizează în ţesătură.

Pentru articolele care se vopsesc în bucată este preferabilă carbonizarea după vopsire, pentru evitarea inegalităţilor de vopsire. Este necesară în acest caz, alegerea de coloranţi stabili în condiţiile carbonizării.

La ţesăturile care sînt supuse piuării, o carbonizare preliminară îngreunează această operaţie, dar locurile goale rămase după piuare, prin îndepărtarea impurităţilor celulozice, sînt acoperite în piuare.

5. 2.3 - Albirea lînii

Pentru albirea lînii, în scopul obţinerii unui grad de alb înalt şi durabil există numeroase procedee, reducătoare, oxidative sau combinate. Gradul de alb obţinut şi stabilitatea lui depind în mare măsură de procedeul folosit şi de culoarea iniţială a lînii.

5.2.3.1 - Albirea reducătore a lînii

- Albirea cu bioxid de sulf este cea mai veche metodă de albire a lînii şi prevede menţinerea materialului umezit, într-o atmosferă de bioxid de sulf.

Procedeul are o prductivitate redusă, necesitînd o durată îndelungată pentru obţinerea unui grad de alb satisfăcător. Mărirea gradului de alb poate fi realizată prin ridicarea temperaturii, dar acest lucru este dificil de realizat.

Deşi fibra de lînă îşi păstrează tuşeul şi luciul, gradul de alb nu este permanent, deoarece sub acţiunea agenţilor atmosferici, lîna capătă coloraţia galbenă, datorită reoxidării pigmenţilor.

Pe lîngă acestea, bioxidul de sulf prezintă afinitate faţă de lînă, reţinerea lui în material, provocînd un miros neplăcut şi persistent.

- Alte metode reducătoare utilizează soluţii de bisulfit sau de hidrosulfit de sodiu.

In cazul bisulfitului de sodiu este necesară o cantitate de 20-25% agent de albire, raportat la material, la o durtă de 2-6 ore. După albire lîna conţine însă acid sulfuros şi uneori acid sulfuric, care nu pot fi îndepărtaţi printr-o simplă spălare, ci necesită o operaţie de neutralizare.

Hidrosulfitul de sodiu este folosit ca atare sau în amestec cu o cantitate mică de fosfat de sodiu (Blankit I). Concentraţia de hidrosulfit folosită pentru albire este de 1-3 g/l, la temperatura de 45-50°C.

Procedeul este util pentru prealbiri necesare vopsirilor în nuanţe deschise.

Albul obţinut prin metodele reducătoare este nestabil; în timp, sub acţiunea agenţilor atmosferice, prin reoxidare, materialul îşi recapătă coloraţia iniţială.

Scanned with OKEN Scanner

5.2.3.2 - Albirea cu substanţe oxidante

- Cea mai folosită metodă de albire a lînii este albirea cu apă oxigenată în mediu alcalin, prin care se obţine un alb înalt şi stabil.

Acţiunea de albire a apei oxigenate se datorează ionului perhidroxil, a cărui concentraţie creşte cu creşterea pH-ului şi care se descompune în final cu eliberare de oxigen molecular (agent activ de albire), care acţionează asupra pigmenţilor lînii.

Coloraţia naturală a lînii nu se datoreşte numai pigmenţilor coloraţi; probabil că în coloraţia lînii este răspunzătoare şi natura cromoforică a unor grupe bisulfidice.
Unele disulfuri organice sînt termocromice, devenind colorate la încălzire, în urma întinderii legăturilor disulfidice.
Speakman consideră că unele legături disulfidice în lînă, sînt tensionate.
S -a demonstrat de către Harris şi Smith, că apa oxigenată atacă grupele bisulfidice, rupînd punţile interlanţuri.

La albirea cu apă oxigenată în mediu alcalin, un grad de alb corespunzător nu pote fi obţinut fără o oarecare degradare a fibrei, evidenţiată prin indicile - solubilitate în alcalii.
De asemeni, în urma interacţiunii apei oxigenate cu lîna se observă şi o micşorare a solzităţii fibrei. Astfel, la tratarea lînii cu o soluţie alcalină de apă oxigenată de 7 vol. la temperatura de 49°C, s-a observat că la creşterea timpului de tratare, solzitatea devine din ce în ce mai mică, fiind însoţită şi de o reducere crescîndă a lucrului mecanic necesar întinderii fibrei, cu 30%.

Procesul de albire cu apă oxigenată este puternic influenţat de parametri ca:temperatura, durata, pH şi concentraţie.

Modul de acţiune a acestor factori, după diverşi autori, asupra efectului de albire, pe de o parte şi a suportului textil, pe de altă parte, este ilustrat în figurile 5.11 - 5.15.

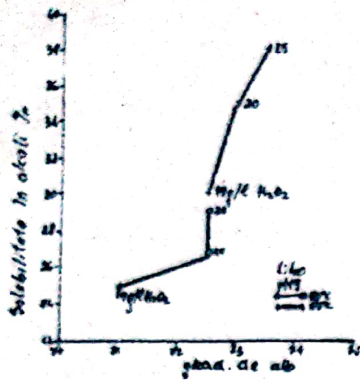


Fig. 5.11 - Dependenţa gradului de alb şi a solubilităţii în alcalii, a lînii albite, de concentraţia apei oxigenate şi de temperatura de tratare.
(După Ziegler)

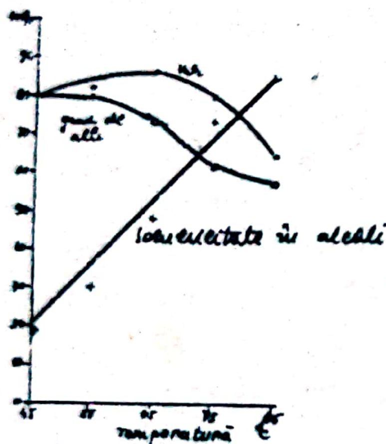


Fig. 5.12 - Corelaţia dintre consumul de apă oxigenată, grad de alb, solubilitate în alcali şi temperatura de tratare.
(după Ziegler)

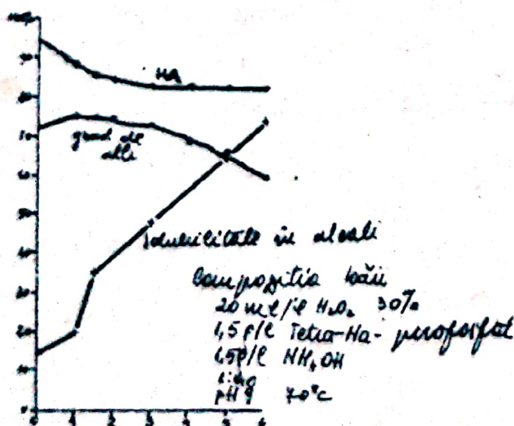


Fig. 5.13 - Dependenţa dintre consumul de apă oxigenată, solubilitate în alcali şi durata de tratare,
(după G.Rosch)

Aşa cum reiese din figura 5.11, la temperaturi scăzute

Scanned with OKEN Scanner

de albire, mărirea concentraţiei de apă oxigenată contribuie la creşterea gradului de alb. Odată cu creşterea temperaturii, trebuie limitată concentraţia agentului de albire, deoarece se remarcă o degradare a suportului fextil (scade conţinutul de cistină a lînii şi solubilitatea în alcali).
Depăşirea unei anumite limite de temperatură produce alături de degradarea lînii şi o micşorare evidentă a albului de bază, deşi consumul de apă oxigenată se măreşte (fig. 5.12).
Aceiaşi acţiune o produce şi creşterea duratei peste o anumită valoare, deşi consumul de apă oxigenată se măreşte (fig. 5.13).

Figurile 5.14 şi 5.15 exprimă influenţa duratei de tratare şi a temperaturii soluţiei de albire, asupra integrităţii materialului (solubilitate în alcali şi conţinut de cistină)

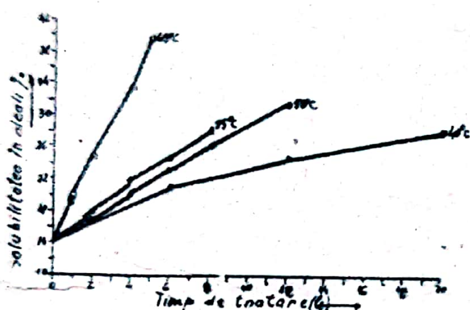


Fig. 5.14- Influenţa duratei de tratare şi a temperaturii, asupra solubilităţii în alcali (G. Blankenburg).

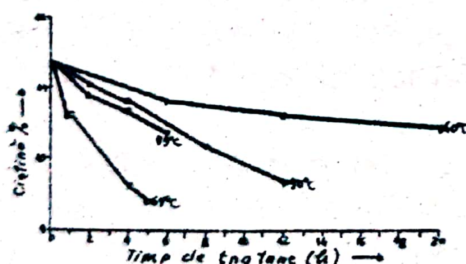


Fig. 5.15 - Influenţa duratei de albire şi a temperaturii, asupra conţinutului de cistină (G.Blankenburg)

Se remarcă o creştere a solubilităţii în alcalii şi respectiv o scădere a conţinutului de cistină, odată cu creşterea duratei şi temperaturii de tratare.

Pentru stabilizarea băilor de apă oxigenată folosite la

albirea lînii, sînt folosiţi: fosfaţi, pirofosfaţi, oxalaţi, silicaţi, amoniac. O acţiune stabilizatoare este dată de proteinele dizolvate în baia de albire. Astfel, o baie de apă oxigenată, stabilizată la 50°C, pierde 25% oxigen activ, în 16 ore în absenţa lînii şi numai 10% în prezenţa acesteia.
Unii stabilizatori din comerţ, cu bună eficienţă, sînt amestecuri de polipeptide şi fosfaţi.

5.2.3.3 - Albirea continuă a lînii

- Albirea oxidativă. Faţă de albirea clasică a lînii în mediu alcalin, care durează 5-12 ore, au fost căutate posibilităţi de albire cu durate scurte. Progrese importante au fost făcute prin folosirea unor auxiliari chimici de tipul Lufibrol W., cu acţiune de protejare a fibrei.

- O primă cale care duce la grade de alb satisfăcătoare, dar nu excelente, foloseşte ultimul bazin din leviatanul de spălare a lînii, în care se introduce apă oxigenată (5-10ml/l şi Lufibrol W (1-2 g/l). După o stoarcere de 100%, materialul este trecut la uscare, în timpul căreia se desfăşoară şi albirea. Utilajul trebuie să fie din oţel inoxidabil, reacţia flotei fiind uşor acidă.

- Un procedeu continuu, de exemplu pentru pale, poate fi realizat prin îmbibarea materialului cu soluţie care conţine:100 ml/l apă oxigenată 35%; 20 g/l Lufibrol W; 2 g/l Nekanil L.N. După stoarcere 80-100%, palele sînt trecute în camera de încălzire, durata tratamentului termic fiind dependentă de temperatura aleasă.
S-a stabilit pentru fiecare temperaturi anumite durate, după cum urmează: la 100°C - 4-5 min.; la 90°C, 8-10 min.; la 80°C, 15-20 min., la 70°C, 35-45 min.; la 60°C, 80-120 min.; la 50°C, 200 min. De altfel, albirea se produce şi la 20°C, dar necesită o durată de 12 - 15 ore.

Alegerea temperaturii optime se face ţinînd seama de faptul că la temperaturi mai mari se produce şi o uşoară îngălbenire şi o degradare a fibrei. Efectul cel mai bun de alb se obţine la 50 -60°C. Practic, o temperatură de 70-80°C, permite timpi utili într-un procedeu continuu.

Cu soluţia de albire indicată mai sus se obţin rezultate bune şi în procedee semicontinue îmbibare-depozitare, la ţesături. Procedeul poate fi aplicat şi la fire.

- Albirea reductivă şi combinată. Produsele reducătoare pe bază de ditionit de sodiu stabilizat, de exemplu Blankit, nu pot fi folosite în albirea continuă din cauza nestabilităţii lor în mediu acid. Sînt utile însă sărurile de zinc ale acidului formaldehid-sulfoxilic, de tipul Decrolin.
Materialul este îmbibat cu o soluţie ce conţine Decrolin (5-10%) după care urmează tratamentul termic a cărui durată depinde de temperatură. La 95°C durata este de 10 min., iar la 100°, 5 min. Sînt utile adaosuri de Trilon B care poate înlocui Lufibrolul.

-Albirea combinată în flux continuu, constă dintr-un tratament cu apă oxigenată, a cărui durată depinde de temperatură, urmat de o albire reductivă cu Decrolin. Efectul de alb este mai bun, dar lîna prezintă o solubilitate în alcalii mai mare.

- Procedee de albire rapidă. Posibilităţle de albire în mediu acid, pe bază de acid peracetic, elaborate pentru fibre celulozice, au sugerat ideia folosirii peracizilor la albirea lînii. Totuşi, încercările de aplicare a acidului peracetic nu au dat rezultate corespunzătoare, observîndu-se îngălbenirea lînii şi cheratinizări.

Rezultate bune au fost obţinute cu acid performic şi anume, prin formarea acestuia din amestecuri de formol şi apă oxigenată.
Acidul performic obţinut din acid formic şi apă oxigenată nu este suficient de stabil şi folosirea lui este legată de unele greutăţi.Astfel, reacţia dintre acidul formic şi apa oxigenată este puternic exotermă şi este necesară răcirea continuă, pentru ca temperatura să nu treacă de 20-25°C.

Din amestecuri de apă oxigenată 35% şi formol 30% se obţine acid performic de bună stabilitate, care poate fi manipulat fără greutăţi şi în cantităţi mai mari. Reacţia este catalizată cu acid sulfuric.

Stabilitatea soluţiei obţinute, după indicaţiile date, se explică prin faptul că acesta conţine alături de acid performic şi acid formic şi formol. Se mai formează şi un peroxid dioximetilolic, care în mediu acid este mult mai stabil de cît în mediu alcalin, avînd probabil şi o acţiune de albire.
La folosirea soluţiei de acid performic se mai adaugă şi un stabilizator, de tipul Trilonului B, sau polifosfaţi.

5.3. - Piuarea ţesăturilor de lînă

Piuarea este o operaţie importantă în tehnologia de finisare a ţesăturilor şi uneori a tricoturilor din lînă,hotărînd în cea mai mare parte caracteristicile produsului finit.

Prin piuare se înţelege operaţia prin care ţesătura de lînă este supusă unei acţiuni mecanice (de frecare, lovire şi presare), concomitent cu acţiunea umidităţii şi temperaturii, în scopul obţinerii unui suport cu un strat superficial termo-izolator, densitate, rezistenţă şi uniformitate a aspectului mai mare.

Ea trebuie diferenţiată de operaţia de „împîslire", prin care un material nefilat este supus acţiunilor mecanice, umidităţii şi temperaturii, în scopul îmbinării intime a ansamblului fibros şi al formării unei pături omogene.

5.3.1. - Influenţa factorilor structurali ai fibrei de lînă, asupra capacităţii de împîslire

Pentru explicarea împîslirii lînii în timpul piuării, s-a considerat că structura solzoasă a acesteia este factorul hotărîtor.

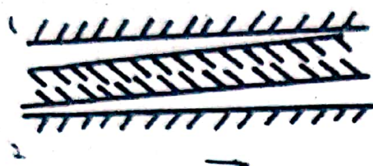
- O primă teorie, elaborată de O.Witt considera că interpătrunderea solzilor a două fibre aşezate paralel, dar cu vîrful uneia în dreptul rădăcinii celeilalte, ca bază a împîslirii. O analiză microscopică a unui material de lînă împîslit, a arătat însă că aşezarea paralelă a două fibre, pe o distanţă mai lungă şi în condiţiile indicate, este un caz rar. In plus, este stabilit că proeminenţele solzilor prezintă numai a douăzecea parte din diametrul fibrei.

Ulterior, au fost elaborate teorii, care pornind tot de la structura solzoasă a fibrei de lînă, consideră şi alte fenomene importante în împîslirea fibrelor de lînă şi anume:

- Mişcarea fibrei - migrabilitatea - determinată de alungirea pe care o suferă la o solicitare mecanică şi de revenirea - contractarea - ce urmează după încetarea solicitării. Migrabilitatea fibrelor, identificată de chimistul francez Monge, a fost regăsită şi de Lobner, Arnold, Rogovin,Speakman.

Datorită structurii solzoase, fibra de lînă se mişcă într-un singur sens, acel al rădăcinii. In spre vîrf, mişcarea fibrelor este împiedicată de deschiderea solzilor. Fibra de lînă va prezenta forţe de frecare diferite în cele două direcţii -

spre vîrf şi spre rădăcină.
Fibra ce urmează să se întindă sau să se contracte este în contact cu alte fibre, cu o suprafaţă de contact mai mare sau mai mică, funcţie de încîlcirea materialului fibros.
Dacă cele două fibre în contact sînt orientate în opziţie (fig. 5.16 a) şi dacă admitem că fibra 1 este fixă şi fibra 2 solicitată la întindere, conform sensului săgeţii, fibra 2 tinde să se contracte la încetarea solicitării. Dar porţiunea din fibra 2 care se contractă nu se va putea deplasa în sens opus, deoarece solzii s-ar interpătrunde oprind această mişcare.
In cazul în care fibra este învecinată cu fibre orientate în acelaşi sens (figura 5.16 – b), deşi nu mai poate fi vorba de o interpătrundere a solzilor ca în cazul precedent, totuşi şi în acest caz se manifestă o forţă de frecare mai mică, în deplasarea fibrei spre rădăcină, de cît spre vîrf.



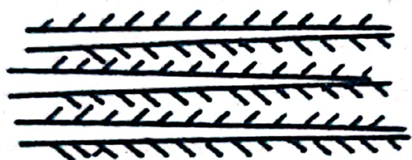


Fig. 5. 16

Deci migrarea fibrelor într-o singură direcţie este momentul principal în procesul de piuare.

- <u>Incîlcirea şi imobilizarea parţială a fibrelor</u> este un al doilea moment care provoacă fenomenul de piuare.

Fibrele deplasîndu-se spre suprafaţa ţesăturii, vor întîlni alte fibre, pe care va trebui să le ocolească. Tinînd cont de ondularea fibrelor de lînă şi de aceste ocoliri, se explică cu uşurinţă încîlcirea fibrelor la suprafaţa ţesăturii. Fibra va înceta să migreze, atunci cînd încîlcirea ei faţă de fibrele învecinate devine atît de intensă, încît devine imposibilă o deplasare relativă. Dar şi în acest moment nu poate fi vorba de o agăţare a fibrelor prin intermediul solzilor, deoarece acţiunea unei forţe în direcţia rădăcinii fibrei, ar „decupla"cele două fibre în imobilizate doar prin interpătrunderea solzilor.

Această împîslire a fibrelor pe suprafaţa ţesăturii are ca efect un tuşeu mai plăcut, aspect mai uniform, dar nu justi-

fică celelalte efecte de piuare, ca de exemplu, contractarea în lungime şi în lăţime a ţesăturilor. Acestea pot fi explicate prin cel de al treilea moment de bază a piuării, şi anume:

- Lichidarea tensiunilor interne incluse în ţesătură în timpul prelucrărilor mecanice se realizează prin umflarea fibrelor.

Lichidarea tensiunilor latente - fenomen care apare ori de cîte ori fibra este supusă umflării - prezintă o primă treaptă în îndesarea - apropierea fibrelor şi firelor în cadrul ţesăturii. Fibra migrînd în interiorul firului, sau între fire în interiorul ţesăturii, va întîlni în drumul ei, foarte des, alte fibre, pe care le va ocoli uşor, ţinînd cont de starea ei umflată. In acest mod, fibra se va scurta cu atît mai mult, cu cît va fi obligată să ocolească mai multe fibre, deci se va ondula mai puternic. Cu cît o fibră va străbate un spaţiu mai mare datorită migrării, cu atît ea va ajunge mai uşor cu rădăcina ei la suprafaţa firului vecin, sau va pătrunde chiar în acest fir. Fibra va putea migra mai departe, chiar dacă vîrful ei este imobilizat în interiorul firului, datorită posibilităţii de întindere a fibrei de lînă, în stare umedă, cu 60-100%.

Datorită acestei proprietăţi a fibrei de lînă, se evită pe de o parte ruperea fibrei, iar pe de altă parte creşte considerabil tensiunea din interiorul firului. Această stare tensionată, fiind o stare labilă, tinde să fie lichidată de contractarea fibrelor. Fibra fiind însă imobilizată într-unul din fire şi putînd migra doar într-o singură direcţie, va apropia prin contractare cele două fire. Această operaţie de apropiere prin contractare, este mult favorizată de apropierea firelor, datorită acţiunii mecanice exercitată de organele de lucru ale maşinii de piuat.

Asupra acestor trei momente din timpul piuării acţionează factorii structurali specifici ai fibrei de lînă, singura fibră cu proprietăţi specifice de piuare.

Aceşti factori specifici sînt: structura morfologică a fibrei şi structura chimică a fibrei.

5.3.1.1. - Influenţa structurii morfologice a fibrei

Din punct de vedere morfologic, la fibra de lînă se deosebesc trei straturi:

- stratul medular, care lipseşte la lînurile fine şi

care nu are nici o legătură directă cu procesul de piuare,

- stratul cortical, care imprimă întregii fibre proprietăţi elastie, fiind stratul predominant;
- stratul solzos, care participă direct în procesul de împîslire.

-<u>Influenţa stratului solzos asupra piuării</u>. Stratul solzos, cu o grosime de 1 -2μ se compune din trei pături:

- epicuticula, rezistă la acţiunea agenţilor chimici
- exocuticula
- endocuticula

Se admite că stratul solzos formează un strat celular continuu, cu proeminenţe solzoase, de 1/20 faţă de diametrul fibrei. Aceşti solzi determină un coieficient de frecare diferit în cele două direcţii ale fibrei (în spre vîrf şi rădăcină) Speakman, pentru a caracteriza mai precis forţa de frecare între fibre, deci migrabilitatea într-un singur sens, a introdus noţiunea de „solzitate" , notată cu „S".

Se ştie că forţa de frecare într-o mişcare de alunecare este direct proporţională cu forţa normală pe suprafaţa de alunecare.

Deci, $$F = \mu N \qquad (5.17)$$

unde: F - forţa de frecare
- coieficient de frecare
- forţa normală pe suprafaţa de alunecare.

Cum, $$\mu = tg\theta$$
$$F = Ntg\theta \qquad (5.18)$$

unde: θ- unghi de frecare, sau alunecare.

Dacă θ_1 reprezintă unghiul de alunecare în cazul migrării de la rădăcină la vîrf şi θ_2 - unghi de alunecare de la vîrf la rădăcină, solzitatea fibrei poate fi exprimată astfel:

$$S = \frac{tg\theta_1 - tg\theta_2}{tg_1} \cdot 100 \qquad (5.19)$$

iar $$tg\theta = \frac{F}{N} \qquad (5.18)$$

$$S = \frac{F_1 - F_2}{F_1} \cdot 100 \qquad (5.20)$$

Cum forţa de frecare este mai mare de la rădăcină spre vîrf, $F_1 > F_2$ şi $S > 0$.
Rezultă deci că solzitatea, direct proporţională cu capacitatea de împîslire, va fi cu atît mai mare, cu cît forţa de frecare în direcţia rădăcină ---> vîrf, este mai mare.

Ulterior, Mercer şi Makinson au ajuns la aceiaşi concluzie, considerînd ca măsură a capacităţii de împîslire a lînii, efectul de frecare direcţional - „F".

$$F = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \qquad (5.21)$$

unde: μ_1 - coieficient de frecare de la rădăcină spre vîrf,
μ_2 - coieficient de frecare de la vîrf spre rădăcină.

Se consideră că o fibră are o capacitate bună de împîslire, pentru F = 0,07 şi redusă, pentru F = 0,01.

In practică, deoarece F este mai sensibil la schimbările numărătorului, este luat de multe ori, el singur drept o măsură a efectului de frecare direcţional.

Deci, pentru a mări efectul de piuare, va trebui să mărim F_1 în comparaţie cu F_2. Aceasta se realizează prin umflarea rea fibrei, cînd extremităţile solzilor se îndepărtează mai mult de suprafaţa fibrei şi creşte valoarea forţei de frecare în direcţia rădăcină ---> vîrf.

Astfel, la o lînă merinos, s-a găsit în stare uscată o valoare a solzităţii S = 59,4%, în timp ce sub apă, S = 69,5%.

- Influenţa deosebirilor de proprietăţi între cortex şi stratul solzos. Cu toate că stratul solzos are o structură asemănătoare cu cea a cortexului, el prezintă anumite deosebiri importante pentru procesul de împîslire. Cîteva deosebiri de compoziţie între fibra luată ca un tot (în care predomină cortexul) şi stratul solzos, sînt redate în tabelul 5.

Tabelul 5.

Componenţi	Lînă netratată %	Strat solzos %
- sulf	3,5	5,42
- cistină	12,2	20,3
- azot	16,67	15,17

arginină	8,6	4,8
tirosină	6,1	3,3
serină	9,5	11,2

Se observă că,în stratul solzos se găsește o cantitate mai mare de sulf și de cistină, deci aici există un număr mai mare de legături bisulfidice, care conferă stratului solzos o rigiditate mai accentuată.

Deosebiri apar și din punct de vedere al aranjării macromoleculelor. In timp ce cortexul este format din molecule orientate, stratul solzos prezintă o structură amorfă.

Din aceste cauze, stratul solzos și cel cortical prezintă proprietăți elastice diferite. In timp ce cortexul recapătă repede lungimea inițială, după înlăturarea forței de întindere, stratul solzos fiind mai rigid, mai apropiat de domeniul plastic, revine mai încet. Restabilirea întîrziată a stratului solzos, provoacă ondularea fibrei, care la rîndul ei favorizează împîslirea și imobilizarea parțială a fibrelor.

Formarea încrețiturilor se datorește însă nu numai proprietăților elastice diferite, ci și capacităților diferite de umflare,care își au originea, tot în numărul diferit de punți cistinice neionizabile în mediu de piuare. In timp ce celulele stratului de bază se umflă și se scurtează, cuticula își menține lungimea inițială.

O altă cauză în formarea încrețiturilor este relaxarea diferită a tensiunilor latente dintre cele două straturi. In cazul unui strat solzos bine desvoltat, datorită rigidității sale, scad proprietățile elastice ale întregii fibre și deci și tendința de încrețire. In schimb, cînd stratul solzos este slab desvoltat sau degradat,el nu opune rezistență manifestării elastice a stratului cortical, iar întinderea și contracția se produce mai mult sau mai puțin liniară, fără încrețituri.

5.3.1.2. - Influența structurii chimice a lînii

Proprietățile elastice ale fibrelor de lînă sînt condiționate în mare parte de structura chimică a macromoleculelor și de asamblarea lor în fibrile. F.I.Sadov atribuie structurii chimice importanța primordială în procesul de piuare.

Keratina, substanța de bază a fibrei de lînă,este o proteină fibroasă, puternic ramificată. Legăturile transversale prezintă 50% din greutatea totală a macromoleculei Keratinei.

Lanţul macromolecular al keratinei fiind hotărîtor influenţat de catenele laterale, se găseşte în stare cutată, corespunzătoare în acelaşi timp unei stări energetice minime, reprezentînd astfel şi forma cea mai stabilă (α keratina)

Prin acţiunea mecanică în timpul piuării, macromolecula polipeptidică este întinsă, însă odată ce forţele de întindere îşi încetează acţiunea, datorită atracţiei electrostatice între grupele bazice şi cele acide ale aminoacizilor, lanţurile tind să-şi recapete starea iniţială, cutată.

Deşi proprietăţile elastice sînt o cauză directă a formei cutate a lanţului macromolecular, pentru analiza influenţei structurii chimice asupra piuării, trebuie luate în considerare şi alte elemente structurale. Astfel, deosebit de importante sînt legăturile intermoleculare.

In timp ce legăturile ionice sînt rupte în timpul umflării fibrei, legăturile bisulfidice rămîn intacte, în măsura în care pH-ul mediului nu trece peste 10. Prin desfacerea parţială a legăturilor ionice, lanţul macromolecular primeşte un grad mai mare de libertate, putînd fi mai uşor tensionat. Nedesfacerea legăturilor bisulfidice în mediu obişnuit de piuare, şi preponderenţa acestor legături în stratul solzos, îi conferă pe de o parte o stabilitate mai mare faţă de agenţii exteriori, iar pe de altă parte îi micşorează proprietăţile elastice, în comparaţie cu cortexul, favorizînd încreţirea.
Sub acest aspect, este mai uşor de explicat de ce fibrele de lînă groase, cu un strat solzos şi medular bine desvoltat, în care cortexul rămîne în urmă faţă de celelalte straturi, se piuază mai greu, fiind mai puţin elastic.

Un alt element structural important este existenţa atomilor liberi, ca atomii de azot sau oxigen, capabili să lege prin legături polare apa. Posibilitatea aceasta de atragere şi legare a apei este factorul principal în umflarea fibrei, determinînd direct elasticitatea acesteia, în mediu umed.

5.3.2. - Influenta condiţiilor de tratare asupra piuării

5.3.2.1. - Umiditatea

Umiditatea este un prim factor care favorizează împîslirea, deoarece umflarea determinată de ea măreşte solzitatea fibrei. Toate valorile coieficienţilor de frecare

direcţionali sînt mai mari sub apă, de cît în stare uscată.
Pe de altă parte, prin umflare fibra se contractă şi, prin lichidarea tensiunilor latente, tinde să se onduleze, ceea ce favorizează împîslirea.

5.3.2.2. - pH -ul soluţiei de piuare

O importanţă deosebită în procesul de piuare o are pH - ul soluţiei, prin influenţa sa directă asupra legăturilor intermoleculare şi deci asupra însuşirilor elastice ale fibrelor.

In zona izoelectică, de pH 4-8, fibra de lînă prezintă cea mai mare stabilitate, rigiditate şi proprietăţi elastice minime. Aceasta se explică prin existenţa unui număr maxim de legături ionice interlanţuri, care face ca macromoleculele Keratinice să prezinte un grad minim de libertate.

In afara zonei izoelectrice, legăturile ionice tip sare sînt desfăcute, apar grupări încărcate electric, de tipul $\pm NH_3$ sau $-COO^-$, libere, care favorizează atracţia şi legarea moleculelor polare de apă, atît electrostatic, cît şi osmotic, în spaţiile intra şi interfibrilare.
In acest mod, macromoleculele capătă un grad mare de libertate, conferind fibrei proprietăţi elastice mărită, deci o migrabilitate mărită.

Pe de altă parte, prezenţa grupelor încărcate electric cu acelaşi semn, micşorează atracţia electrostatică între centrele polare ale lanţului polipeptidic, ceea ce contribuie de asemeni, la scăderea rigidităţii fibrei.

Modul cum influenţează pH - ul mediului, lucrul mecanic necesar întinderii fibrei, se poate urmări în figura 5. care exprimă corelaţia dintre reducerea lucrului mecanic pentru întinderea fibrei cu 30%, în funcţie de pH.
Se observă că în mediu acid, reducerea maximă a lucrului mecanic se găseşte la un pH apropiat de 1, în mediu alcalin peste pH 10, scăderea acestuia creşte nelimitat.
Lipsa unui maxim în mediu alcalin se datoreşte posibilităţii de degradare a fibrei în acest mediu.
La un pH mai mare ca 10, în afară de legăturile tip sare, sînt desfăcute şi legăturile bisulfidice, contribuindu-se la trecerea fibrei în domeniul plastic, cu limită - dizolvarea fibrei

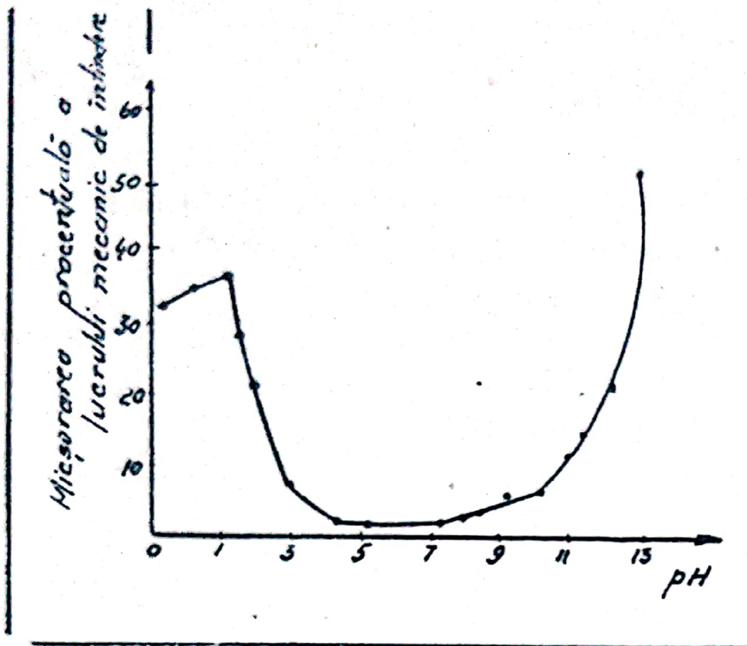


Fig. 5.17

Corelaţia dintre scăderea lucrului mecanic de întindere a fibrei şi pH-ul soluţiei de piuare.

O influenţă hotărîtoare a reacţiei mediului, se manifestă asupra proprietăţilor elastice ale fibrei, şi anume, asupre alungirii şi revenirii acesteia.
In general se observă o întîrziere a revenirii faţă de alungire, delimitîndu-se, pentru fiecare caz o histereză. Cu cît revenirea întîrzie mai puţin faţă de alungire, cu atît suprafaţa mărginită de curbele ce caracterizează cele două fenomene, este mai mică (histereza mai mică), deci fibra prezintă proprietăţi elastice mai bune.

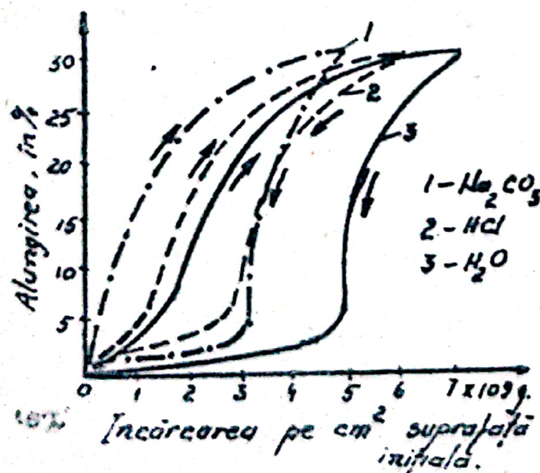


Fig. 5.18

Influenţa pH - ului asupra histerezisului fibrei de lînă.

Incercările s-au efectuat în mediu acid de pH 1,6 (realizat cu acid clorhidric), în domeniu izoelectric de pH 5,5 şi alcalin, pH 10,7 (realizat cu carbonat de sodiu), la temperatura de 25°C. Se observă că lîna prezintă histereaza cea mai mică în mediu acid, ceva mai mare în mediu alcalin şi cea mai mare, în mediu izoelectric.

Dacă se consideră, ca măsură a efectului de piuare şi contractarea ţesăturii, ne putem aştepta, datorită corelaţiei acesteia cu elasticitatea fibrei, să obţinem diagrame de corelaţie în funcţie de pH-ul mediului, asemănătoare celor din figura de mai sus.

Intr-adevăr, graficul din figura următoare ilustrează această asemănare, deci contractarea minimă a ţesăturii în zona izoelectrică (pH 4-8); în zona acidă, contractarea este maximă la pH 1, iar în zona alcalină, la pH 10.

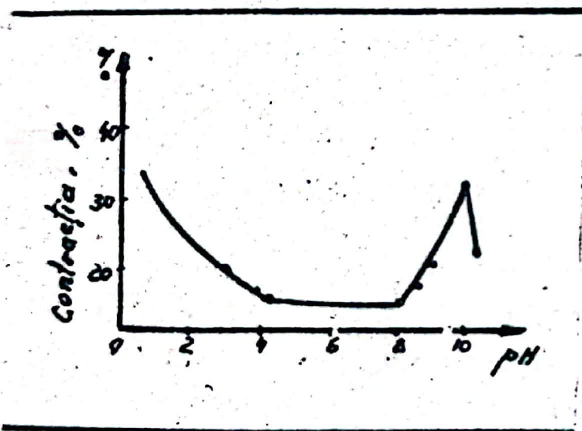


Fig. 5.19
Influenţa pH-ului soluţiei de piuat, asupra contractării ţesăturii.

O alură deosebită prezintă diagrama contractării în medii cu pH mai mare ca 10, datorită scăderii proprietăţilor elastice ale fibrei, prin ruperea punţilor cistinice.

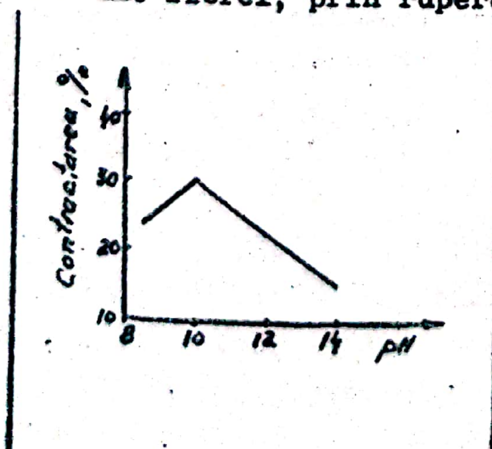


Fig. 5.20
Contractarea ţesăturii în mediu alcalin.

5.3.2.3. - Temperatura soluţiei de piuare

Acest indice influenţează direct capacitatea de umflare a fibrei, prin mărirea energiei cinetice a macromoleculelor. Creşterea temperaturii favorizează numai pînă la un moment dat piuarea, deoarece o creştere excesivă a acesteia, duce la hidroliza punţilor cistinice; apare acelaşi incovenient, ca la piuarea la un pH mai mare de cît 10.

Temperatura la care se realizează un efect de piuare maxim, la o degradare minimă a fibrei, este de 40°C.

Modul cum influenţează temperatura umflarea fibrei, în corelaţie şi cu pH-ul mediului, se poate urmări în figura 5.21 iar dependenţa histerezisului de temperatură, este redată în figura 5.22.

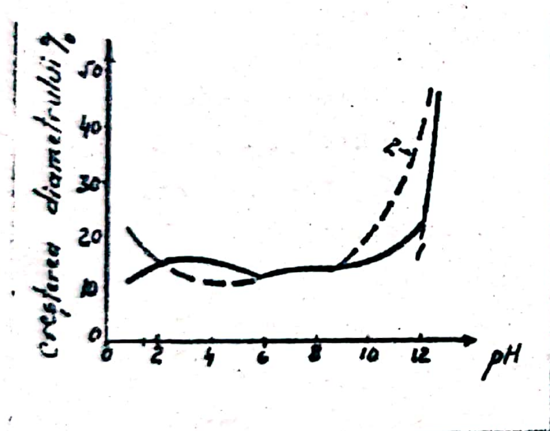


Fig.5.21

Umflarea lînii în funcţie de temperatura şi pH-ul soluţiei de piuare:

1 - 20°C
2 - 70°C.

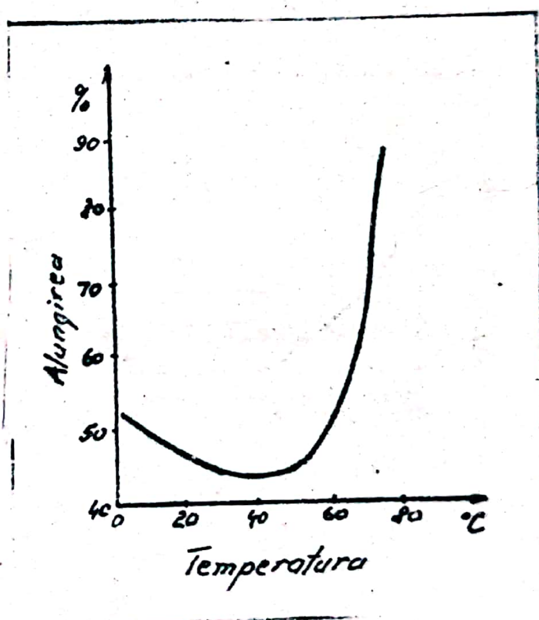


Fig. 5.22

Dependenţa histerezisului fibrei, de temperatură.

Datele ilustrate în figurile de mai sus se referă la un mediu alcalin, care în sine favorizează hidroliza punţulor cistinice. In mediu neutru şi acid , acest pericol este mai mic. Astfel, la un pH de 5,4, temperatura se poate ridica pînă la 60°C.

5.3.3. - Influenta naturii fibrelor, structurii firelor şi tesăturii, asupra piuării

5.3.3.1 - Influenţa naturii şi caracteristicilor fibrelor.

Acești indici influenţează diferit capacitatea de piuare a materialului.

- Fineţea fibrei, ca rezultat al structurii chimice şi morfologice a acesteia, va influenţa capacitatea de piuare. Astfel, o lînă fină are proprietăţi de împîslire superioare, faţă de lîna groasă. In ultimă instanţă, capacitatea normală de piuare a lînurilor fine se datoreşte unei solzităţi şi elasticităţi mai bune.

- Lungimea fibrei, influenţează în mod contradictoriu piuarea. Pe de o parte aceasta scade cu creşterea lungimii, datorită scăderii gradului de libertate şi a posibilităţii de migrare a fibrei, iar pe de altă parte, creşte contractarea fibrei exprimată prin lungimea absolută de contractare, determinînd o mărire a efectului de piuare, printr-o migrare mai rapidă, la o acţiune mecanică constantă.

In cazul lînurilor fine, lungimea fibrei joacă un rol secundar faţă de solzitate şi ondulare, capacitatea de piuare, scăzînd, cu creşterea lungimii fibrelor.

La lînurile groase şi semigroase, neondulate, se observă o creştere a capacităţii de piuare, cu creşterea lungimii fibrei. De asemeni, capacitatea de piuare este legată de o lungime minimă de fibră. Lungimile de fibră sub 20 mm., prezintă o capacitate de împîslire foarte redusă.

- Ondulaţia fibrelor influenţează direct capacitatea de piuare. Un moment hotărîtor din piuare este încîlcirea şi imobilizarea parţială a fibrelor.
Practica a arătat că fibre mai ondulate au o capacitate de piuare mai mare.

Ondulaţia fibrelor joacă un rol important şi în mărirea forţei de frecare dintre fibre, solzitatea fiind direct proporţională cu ea.
Aceste afirmaţii rezultă şi din tabelul de mai jos; ondulaţia a fost determinată prin diferenţa de lungime dintre fibrele întinse şi libere.

Tabelul 5.4 - Influenţa piuării, de către caracteristicile fibrei de lînă.

Ondulaţia %	Fineţea	Capacitatea de piuare (Kg/g)	Capacitatea de umflare (%)	Variatia diametrului după umflare (%)
8,1	20,1	20,2	22,6	3,0
5,8	19,4	17,9	22,5	2,5
5,2	22,2	9,1	25,0	3,2
4,9	21,0	13,4	24,2	2,8
3,5	33,0	9,3	38,3	5,3
3,05	30,6	2,9	33,5	2,9

- Locul fibrei în cojoc influenţează şi el capacitatea de piuare. Cu cît fibra de lînă se va găsi în cojoc într-un loc mai protejat, cu atît stratul solzos va fi mai puţin modificat, putîndu-se manifesta în procesul de piuare, ca atare.
Sub acest aspect are o influenţă asupra capacităţii de piuare şi faptul dacă lîna este sănătoasă şi animalul a fost nutrit în mod constant.

- Compoziţia amestecului de filare influenţează capacitatea de piuare, după cum urmează:

- In cazul celofibrei, nu se poate vorbi de o proprietate de împîslire sau piuare, deoarece ea nu posedă capacitatea de migrare într-un singur sens.
Datorită acestui fapt, într-un amestec lînă - celofibră, numai lîna va migra spre exterior, iar celofibra va rămîne spre centrul firului. De aceea, un conţinut pînă la 20-25% celofibră în amestec, nu va influenţa simţitor capacitatea de piuare.
Trebuie însă ţinut seama de caracteristicile celofibrei şi anume: capacitate de umflare mare şi rezistenţă redusă în stare umedă.

- Fibrele proteice artificiale, deşi lipsite de structura solzoasă, în urma unei tratări alcaline se gonflează, devenind suple şi se încîlcesc uşor, prezentînd o oarecare capacitate de piuare.

- Fibrele sintetice, nu posedă capacitate de împîslire, împiedicînd chiar şi piuarea lînii, în ordinea: fibre po-

liacrilonitrilice, poliesterice, poliamidice. Incetinirea piuării se resimte începînd cu un conţinut de 10-20% fibre sintetice în amestec.

- Operaţiile tehnologice anterioare aplicate fibrelor de lînă, influenţează capacitatea de piuare, după modul în care au fost realizate aceste operaţii.
Neconduse corect, ele duc la modificarea proprietăţilor elastice, sau a coieficientului de frecare a fibrei.

In principiu, orice degradare a fibrei are drept urmare o scădere a elastcităţii ei.

O influenţă dăunătoare asupra piuării, o are ruperea p[illegible]ilor cistinice, în diferitele operaţii tehnologice, ca de exemplu, în spălarea lînii brute într-un mediu cu pH prea mare.
Prin ruperea punţilor cistinice, se micşorează capacitatea de revenire a fibrei după întindere.

Inhibitor asupra piuării acţionează şi fixarea accidentală a lînii în aceste operaţii, micşorîndu-se astfel considerabil proprietăţile elastice, cum şi capacitatea de umflare.

La o modificare a structurii interne a fibrei, contribuie şi diferitele procese de vopsire. Astfel, vopsirea cu coloranţi de crom, datorită creierii unor legături transversale suplimentare între lanţurile Keratinice, micşorează capacitattea de piuare cu 10-15%.

5.3.3.2. - Influenţa structurii firelor

Tesăturile din fire cardate se piuază mai uşor de cît cele din fire pieptănate. Firele mai groase şi mai puţin răsucite favorizează de asemeni procesul.
In cadrul unui fir, fibrele fiind suficient apropiate, scăderea forţei de frecare între fibre prin micşorarea torsiunii, are o influenţă secunadară.

5.3.3.3. - Influenţa structurii tesăturii

Textura ţesăturii influenţează piuarea în următorul mod:
Tesăturile cu flotări lungi - lrgături diagonal sau atlas - se piuază mai uşor de cît cele cu flotări scurte.

Tesăturile prea dese se vor piua mai greu, iar cele prea rare vor are o durată de piuare prea mare, ceea ce va determina o creştere a cantităţii de deşeuri la piuare.

Tesăturile în care firele de urzeală şi cele de bătătură prezintă sensuri diferite de răsucire, se piuază mai bine

de cît ţesăturile cu acelaşi sens de răsucire în ambele sisteme de fire.

In concluzie, se poate afirma că toţi factorii care favorizează libertatea de mişcare a fibrelor în fir şi a firelor în ţesătură, influenţează în bine capacitatea de piuare.

5.3.4. - Consideraţii practice la procesul de piuare

Indicaţiile pentru regimul tehnologic de piuare, pornind de la multiplicitatea de influenţe ce intervin, se referă la următorii factori care determină procesul şi anume:

- compoziţia soluţiei de piuare;
- raportul de flotă;
- temperatura
- acţiunea mecanică
- modul de umezire a materialului;
- durata procesului;
- locul procesului de piuare, în fluxul tehnologic de finisare a articolului respectiv.

5.3.4.1. - Compoziţia soluţiei de piuare

Din analiza influenţei condiţiilor de tratare, rezultă avantajele piuării atît în mediu alcalin, la pH mai mare ca 8, cît şi în mediu acid, la pH mai mic de cît 4. Zona de pH 4 - 8 este puţin favorabilă piuării.

- Piuarea neutră. In cazul în care ţesătura conţine şi celofibră, în proporţie relativ mare, se evită atît alcalinitatea, cît şi aciditatea, ţinînd seama de sensibilitatea celofibrei în aceste medii. Se practică în aceste cazuri aşa numita „piuare neutră" cu soluţii la pH-uri în jurul lui 7. Procesul decurge în acest caz mai lent; se folosesc produse de tipul alcoolilor graşi sulfataţi (A.G.S.), sau cele de condensare a acizilor graşi.

- Piuarea acidă, deşi pare mai indicată este totuşi mai rar folosită, pentru ţesături. Este practicată însă, pe scară largă, la împîslirea materialelor nefilate: pîsle, cloşuri de pălării.

Pentru piuarea acidă se foloseşte în mod obişnuit acid sulfuric 4%, sau acizii formic (2-5%) şi acetic (8-10%). Rezultate interesante se obţin prin folosirea acidului fosforic, la un pH 3, sau mai mic.

In cazul piuării acide, trebuie avut în vedere, faptul

că în acest mediu lîna acţionează ca un tampon, micşorînd aciditatea mediului, aşa cum reiese din tabelul următor:

Tabelul 5.5

Acidul	pH - ul soluţiei înainte de piuare	pH - ul soluţiei după piuare
acid sulfuric	2,4	4,7
acid formic	2,6	4,2
acid acetic	2,8	4,2
acid sulfonic	2,4	5,8

Acidul sulfonic se foloseşte în cazul unei piuări în mediu slab acid, aşa zisa „piuare izoelectrică"
De obicei se utilizează un alchil naftalen sulfonic, sau uleiuri minerale sulfonate, obţinute din gudroane acide. Concentraţia acidului alchil naftalen sulfonic utilizată, este de 25-50 ml/l ceea ce reprezintă la început un pH de 2,4 - 2,8, iar după înmuiere, un pH de 5,5 - 5,8.

In mediu puternic acid, pot fi folosiţi şi alcooli graşi sulfataţi, care favorizează piuarea, datorită acţiunii de lubrefiere, cum şi acţiunii de umectare, care facilitează pătrunderea soluţiei în ţesătură.

In piuarea acidă, pot fi folosiţi şi agenţii neionogeni.

Deşi piuarea acidă prezintă avantaje importante ca: durată de piuare mică, posibilitatea obţinerii unui tuşeu suficient de plin şi menajarea maximă a fibrei, este mai puţin folosită, datorită inconvenientelor opuse:tuşeu aspru, necesitatea unei spălări anterioare şi a unei umeziri uniforme, corodarea accentuată a utilajului.

- Piuarea alcalină, folosită preponderent pe scară industrială, oferă avantaje ca:
  - posibilitatea folosirii uleiului din filatură;
  - micşorarea duratei procesului tehnologic total de finisare, prin eliminarea spălării anterioare;
  - tuşeu mai moale.

Sigur că, procesul de piuare alcalină prezintă şi unele deficienţe, de multe ori corijabile, ca:

- îngălbenirea ţesăturilor albe în cazul unei ape dure, prin formarea săpunurilor de calciu şi magneziu;

- imposibilitatea obţinerii în unele cazuri a unei ţesături suficient de plin;

- degradarea materialului, ce se manifestă prin micşorarea rezistenţei la rupere şi frecare.

Pentru piuarea alcalină, se folosesc de regulă soluţii de carbonat de sodiu, sau carbonat de sodiu şi săpun.

La piuarea ţesăturilor crude, („în grăsime"), dacă uleiul de tors, care este un amestec de ulei mineral, ulei de ricin sulfatat şi acizi naftenici neutralizaţi cu amoniac, este saponificabil, se poate folosi numai o soluţie de carbonat de sodiu 35 g/l.
Pentru ţesăturile spălate, deci degresate, este utilă o soluţie mixtă de carbonat de sodiu 35 g/l şi săpun, 10-12 g/l.

Se atribuie săpunului un efect de lubrefiere, care activează migrarea fibrelor, mărind gradul lor de libertate. Un adaos prea mare de săpun are însă o influenţă negativă asupra capacităţii de piuare, scăzînd mult coieficientul de frecare. Această proprietate a săpunului se utilizează la „piuarea" ţesăturilor din fire pieptănate, care impun un desen clar.

Săpunul are şi o acţiune de tamponare, reglînd alcalinitatea soluţiei. Mai mult, prezenţa săpunului face ca în interiorul fibrei, concentraţia ionilor de hidrogen să fie aceiaşi ca în soluţie.

Prezenţa săpunului diminuiază pericolul de degradare a fibrei şi micşorează cantitatea de deşeuri.

Acţiunea săpunului mai prezintă încă un aspect legat nemijlocit de elasticitatea fibrei. Prin difuzia micelelor de săpun din soluţie în fibră şi dezagregarea acestora, se pun în libertate ioni ^{-}OH (fie prin hidroliza moleculelor de săpun, fie prin desorbţia lor din micele). In acest mod se determină o creştere a concentraţiei de ioni ^{-}OH în fibră şi respectiv, creşterea pH-ului în afara zonei izoelectrice, fapt care favorizează elasticitatea.

Săpunul mai prezintă şi proprietăţi detergente şi tensioactive, favorizînd îndepărtarea murdăriei de pe fibră şi umflarea acesteia.

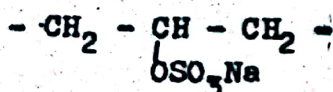
Un săpun utilizat la piuare, trebuie să nu conţină substanţe de îngreunare, substanţe nesaponificabile, iar excesul de alcalii libere, să fie maxim 0,25%. Soluţia cu concentraţia

uzuală de săpun, trebuie să formeze prin răcire un gel, care să se dezagrege prin încălzire.
Cît priveşte acizii organici ce stau la baza săpunului de piuat, se observă o dependenţă între capacitatea de piuare şi punctul de topire al acidului gras. Cu cît acesta este mai mare, cu atît săpunul prezintă o capacitate de piuare mai mare.
Sub acest aspect, cel mai bun săpun este stearatul de sodiu, dar acesta prezintă unele dezavantaje: sensibilitate faţă de duritatea apei, faţă de acizi, cum şi capacitate redusă de emulsionare a uleiurilor minerale.

Pentru piuare, cel mai ades este recomandat un ulei de piuă gelatinos, obţinut din seu şi oleină.

In ceea ce priveşte alte substanţe auxiliare, trebuie făcută precizarea, că numai acelea care hidrolizează în soluţie asemănător cu săpunul, sînt utile, în sensul facilitării piuării. In acest sens, sînt corespunzători sulforicinaţii alclini, obţinuţi din sulfatarea acidului ricin-oleic, cu avantajul unei bune lavabilităţi şi a unei bune stabilităţi la apa dură.
De asemeni, sînt utile produsele obţinute din amidarea acizilor graşi cu sarcozina (produsul comercial „Medialan A"), care se comportă în soluţie ca un acid, datorită grupării -COONa.

Produşii auxiliari care conţin grupe sulfonice libere, prezintă o oarecare substantivitate faţă de fibră, invers proporţională cu mărimea moleculei. Din această grupă, au dat rezultate bune la piuare, doar produse de tipul mersolaţilor, care sînt sulfaţi de alchil secundar:



$$-CH_2 - \underset{OSO_3Na}{CH} - CH_2 -$$

De asemeni, pot fi utilizaţi esterii alcoolului lauric sau stearic, cu acid sulfuric.

Produşii neionogeni se utilizează cînd se urmăreşte mărirea efectului de curăţire. Mai folosiţi sînt esterii uleiurilor sulfonate, cu alcool primar.

O imporatnţă din ce în ce mai mare o prezintă folosirea produşilor obţinuţi prin polimerizarea acidului metafosforic, iar dintre aestea, hexametafosfatul de sodiu:
Produsul este folosit atît pentru complexarea diferiţilor ioni metalici din soluţie şi în special a celor de calciu şi magneziu,

cît şi pentru realizarea efectului de piuare propriuzis. Astfel, în figura 5.23 se compară piuarea unei ţesături cu soluţie de carbonat de sodiu - săpun, cu piuarea aceleiaşi ţesături, cu hexametafosfat de sodiu.

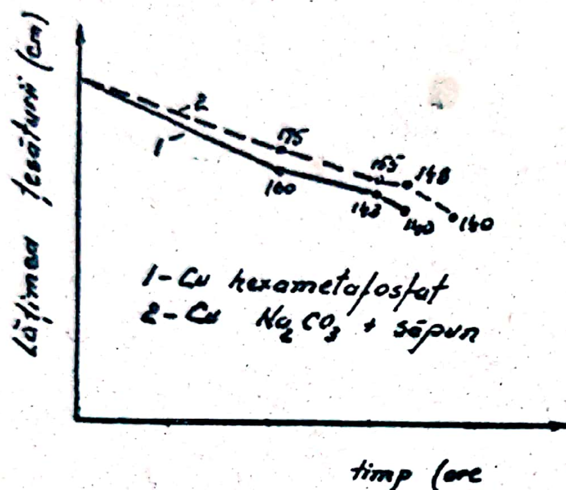


Fig. 5.23

Influenţa auxiliarilor, în piuare.

In afara scurtării duratei de piuare, se mai remarcă în cazul folosirii hexametafosfatului, un tuşeu mai plăcut, un aspect mai uniform, reducerea pierderilor în timpul piuării. Obişnuit, cînd piuarea se face numai cu hexametafosfat, se recomandă un pH de 6,5.

Totuşi, piuarea se poate efectua şi în alte medii. Influenţa pH-ului asupra contracţiei în lăţime a ţesăturii, în cazul unei piuări cu hexametafosfat, se poate urmări în diagramele din figura următoare:

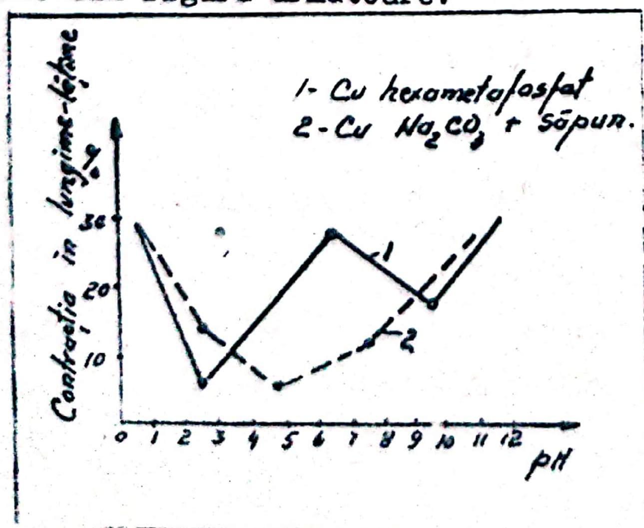


Fig. 5.24

Influenţa adaosului de hexametafosfat, în piuare.

Scanned with OKEN Scanner

Obişnuit, hexametafosfatul de sodiu se utilizează însă, nu ca un produs propriu - zis de piuare, ci ca un activator al unui astfel de produs. Trebuie remarcat că hexametafosfatul este stabil față de toți produşii de piuare şi în acest caz, acţionează ca substanță anion-activă. Cantitatea uzuală întrebuințată este de 1-2%, față de soluţie.

Un nou procedeu de piuare, denumit „piuare în faze mixte ISA", foloseşte ca mediu de tratare, un amestec dintr-un lichid cu acţiune de umfalare şi un lichid „purtător". Cele două lichide sînt nemiscibile, şi sînt amestecate, fie pe cale mecanică, fie cu ajutorul unui agent de dispersare. Lichidul de umflare determină plasticitatea fibrei, în timp ce lichidul purtător are rolul de a omogeniza lichidul de umflare şi a micşora solicitarea mecanică la care este supus materialul. In plus, lichidul purtător contribuie la curăţirea materialului tratat.
Cu acest sistem în fază mixtă, se poate controla exact umflarea fibrei, cum şi acţiunea mecanică, putîndu-se astfel obţine, efecte de piuare diferenţiate pe o scară, de la o uşoară „batere" la piuă a marerialelor din lînă pieptănată, pînă la piuarea intensă a materialelor grele.
Noul procedeu se aplică la materialele tricotate, în diverse faze de prelucrare, de la metraje, la confecţii parţiale şi totale. Se obţin materiale de calitate superioară.

5.3.4.2. - Raportul de flotă. In general se recomandă un raport de flotă de 0,8: 1 sau 1:1, deci cantitatea de soluţie reprezintă 80-100% din greutatea materialului.
După alte indicaţii, cantitatea de umiditate variază între 100-120%, față de greutatea materialului.

Cantitatea de soluție de piuat variază şi în funcţie de natura piuării. Astfel, pentru o piuare acidă este necesară o creştere a cantităţii de soluţie, cu 20%, fază de cazul piuării alcaline.

In principiu, o cantitate insuficientă de soluţie de piuat are drept urmare:

- pericolul apariţiei dungilor de piuat;
- piuare inegală;
- pierderea unei cantităţi mai mari de fibre;
- o alunecare mai uşoară în canalul de contractare, deci o durată mărită de piuat.

O cantitate prea mare de soluţie de piuare duce la micşorarea adeziunii între cilindrii maşinii şi ţesătură, cum şi la dificultăţi în funcţionarea maşinii, prin aglomerarea ţesăturii în canal.

5.3.4.3. - Modul de umezirea al materialului

Acest factor influenţează mult calitatea piuării.

In tehnica piuării se cunosc două modalităţi de umezire a materialului:

- umezirea materialului pe maşina de piuat;
- umezirea materialului în afara maşinii de piuat.

Cu toate că metoda a doua este mai puţin cunoscută de practicieni, ea prezintă totuşi multe avantaje, faţă de prima metodă:

- se scurtează durata de piuare cu 10%
- se reduce cantitatea de soluţie de săpun, cu 14%;
- se îmbunătăţeşte uniformitatea umezirii. In timp ce, în acest caz, inegalitatea de săpunire reprezintă 13,5%, în primul caz, ea atinge 23,2%.
- se elimină timpul de acţionare a maşinii de piuat, asupra materialului uscat. S-a observat că în cazul alimentării materialului în maşina de piuat sînt necesare 10-15 min., pentru egalizarea soluţiei pe material.
- se micşorează cantitatea de scamă produsă în timpul piuării, de la 1,09 - 0,45%.
- contribuie la realizarea unei piuări mai uniforme.

Ca dezavantaje ale acestei metode se consideră:

- necesitatea unui utilaj adecvat;
- introducerea unei operaţii suplimentare, deci prelungirea duratei unui ciclu tehnologic.

5.3.4.4. - Temperatura

Temperatura optimă de piuare este de 39-40°C. De regulă, această temperatură este menţinută în maşina de piuare, prin frecarea materialului. Pentru menţinerea temperaturii în maşină, uşile acesteia se ţin închise. In unele cazuri însă, cînd este de dorit o încetinire a piuării, uşile maşinii se ţin deschise, pentru a favoriza scăderea temperaturii, sub cea optimă. Acest fel de piuare, care se numeşte şi „piuarea la rece", permite aşa numita „piuare de miez", adică o împîslire în profunzime a ţesăturii, spre deosebire de piuarea „de suprafaţă",

la care împîslirea este, mai mult sau mai puţin superficială.

Variaţia temperaturii materialului, în funcţie de durată şi de condiţiile de piuare, se poate urmări în figurile 5.25 şi 5.26.

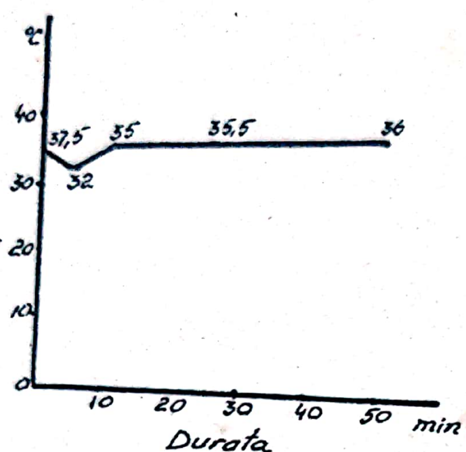


Fig.5.25

Diagrama este întocmită pentru funcţionarea deschisă a maşinii.
Temperatura soluţiei - 38,5°C
Temperatura aerului - 33,5°C

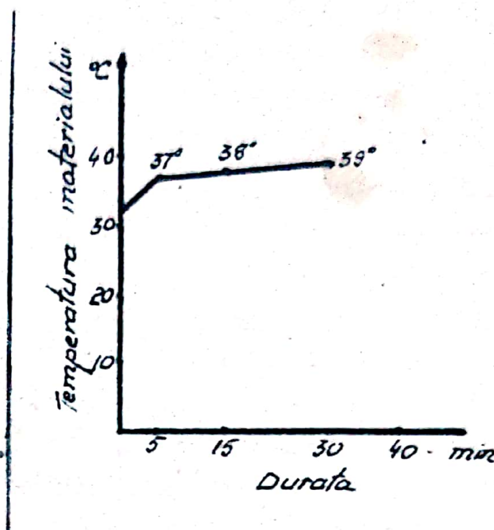


Fig. 5.26.

Diagrama este întocmită pentru funcţionarea închisă a maşinii.
Temperatura soluţiei - 37,3°C
Temperatura aerului - 33°C.

Totuşi, se admite că în locurile de frecare ale fibrelor, are loc o încălzire locală, mult mai mare de cît cea măsurată cu termometru, în ţesătură. Aceste încălziri locale nu au putut fi însă dovedite.

5.3.4.5. - Acţiunea mecanică.

Acţiunea mecanică nescesară în piuare, adică loviri, presări, frecări este dată de organele de lucru ale maşinii de piuare şi diferă în funcţie de utilajul folosit.

- Piua cu ciocane funcţionează pe principiul lovirii pachetului de material cu ajutorul unor ciocane, ridicate şi coborîte, fie cu ajutorul unor pîrghii, fie printr-un dispozitiv excentric. In industrie, piua cu ciocane este folosită în cazul tricotajelor de lînă.

- Piua cu cilindri, reprezentată schematic în figura 5. 27. are ca organe active în piuare:

- cilindrii (1 şi 2), cu rol dublu de acţiune: pe de o parte antrenează ţesătura, iar pe de altă parte, presînd ţesătu-

ra, apropie firele de urzeală. ceea ce determină piuarea în lăţime. Viteza de piuare în lăţime este reglabilă, prin modificarea presiunii exercitate asupra cilindrului de sus.

- Canalul (3); îndesarea ţesăturii în canal siliște firele de bătătură să se apropie, determinîndu-se astfel, piuarea în lungime. Viteza piuării în lungime este reglabilă, prin modificarea presiunii asupra clapei, fie de un sistem de pîrghii şi greutăţi, fie de arcuri de presare.

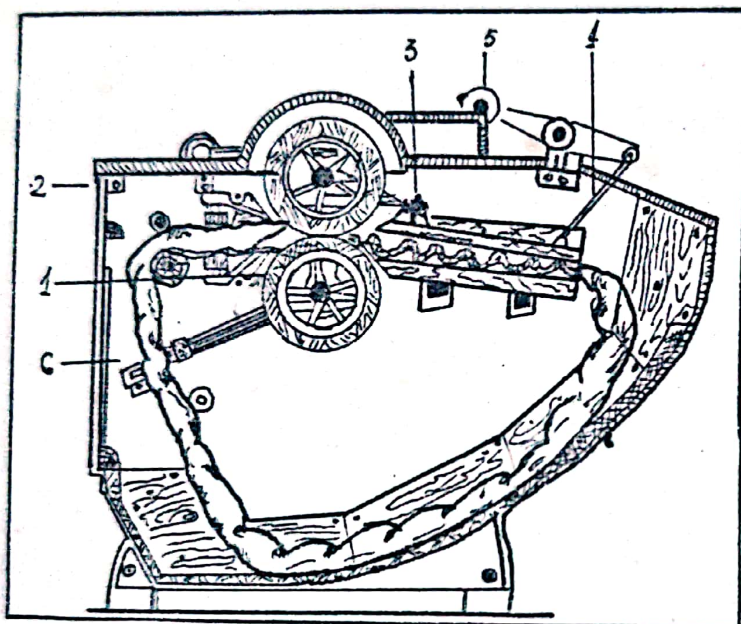


Fig. 5. 27. Reprezentarea schematică a pivei cu cilindri.

5.3.4.6. - Durata piuării

Durata la care este supusă ţesătura operaţiei de piuare influenţează direct calitatea acesteia. Pînă într-un anumit moment, împîslirea, sau piuarea este direct proporţională cu acest parametru. După ce au fost însă epuizate toate resursele ce contribuie la împîslirea fibrelor, prelungirea operaţiei nu mai poate influenţa pozitiv calitatea ţesăturii.

Deoarece piuarea se face pînă ce ţesătura primeşte anumite dimensiuni, stabilite anterior, durata piuării este o funcţie a tuturor factorilor analizaţi.

5.3.4.7. - Locul piuării în fluxul tehnologic de finisare

- In raport cu spălarea ţesăturii, se pot ivi două cazuri:

- piuarea înaintea spălării - „în grăsime"
- piuarea după spălarea ţesăturii.

Piuarea înainte de spălare se recomandă în cazurile în care materialul a fost uleiat în filatură cu un ulei saponificabil, care poate servi drept agent de piuare.

Piuarea după spălare se foloseşte în general, la stofe care suferă o piuare uşoară cum şi în cazul ţesăturilor cu un adaos de peste 20% celofibră.

In cazul ţesăturilor cu un conţinut ridicat de impurităţi, cum cum şi a celor vopsite în fibră sau fir se recomandă piuarea după spălare, pentru evitarea impurificării avansate a soluţiei.

- In raport cu carbonizarea . In cazul ţesăturilor cu un conţinut ridicat de impurităţi,vegetale, piuarea se efectuiază după carbonizare, pentru lichidarea golurilor din ţesătură creiate prin îndepărtarea impurităţilor arse. Piuarea în acest caz este îngreunată.

- In raport cu vopsirea. O piuare realizată înainte de operaţia de vopsire, poate accentua defectele acesteia, prin producerea inegalităţilor de nuanţă.

Defectul este remediat în cazul piuării după vopsire; se impune însă, selecţionarea coloranţilor, în ceea ce priveşte rezistenţa lor, în mediul de piuare folosit.

5.3.5. - Elemente de formulare matematică a procesului de piuare

Prin constatarea legităţilor dependenţei duratei de piuare şi a micşorării dimensiunilor materialului în timpul procesului, s-a putut elabora o teorie matematică completă, pritoare la cinetica procesului de piuare, care conţine nu numai parametrii timp şi suprafaţa ţesăturii, ci şi greutatea ţesăturii şi presiunea organelor de lucru ai maşinii de piuat.

Formularea matematică s-a încadrat într-o funcţie exponenţială, în care exponentului „n"îi revine o însemnătate determinantă pentru interpretarea valorică a vitezei medii de piuare şi pentru natura„îngroşării" ţesăturii.

Pentru stabilirea ecuaţiei contracţiei ţesăturii (micşorarea suprafeţei), în funcţie de timpul de piuare, s-au executat determinări la mai multe materiale piuate, marcîndu-se pentru fiecare, suprafaţa, după acelaşi număr de treceri.

S-au menţinut constante temperatura şi presiunea, cum şi pH-ul

soluţiei.

In tabelul 5.8 -sînt redate rezultatele încercărilor, reprezentate apoi în figurile 5.28 şi 5.29, la scară logaritmică, şi respectiv, la scară liniară.

Tabelul 5.8. - Date experimentale obţinute în timpul procesului de piuare:

Număr de treceri	Durata (minute)	Suprafaţa (m^2)
0	0	35,5
24	60	34,2
48	120	28,3
72	180	25,4
96	240	23,8

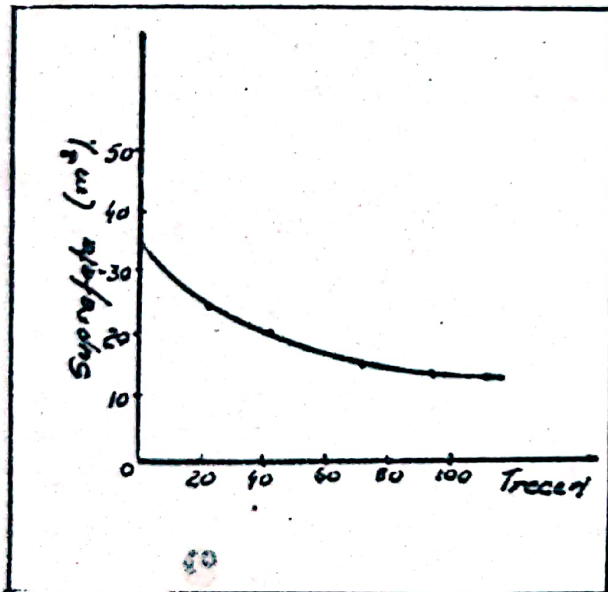


Fig. 5.28

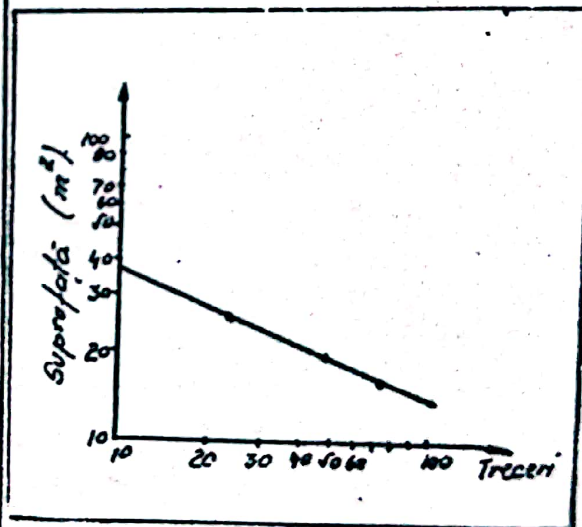


Fig.5.29.

Dacă se notează suprafaţa ţesăturii la începutul piuării cu „S", iar suprafaţa la terminarea procesului cu „s", după un anumit număr de treceri „P", respectiv după un anumit timp de piuare „t", panta dreptei pe scară logaritmică cu „n", se obţine relaţia:

$$- n \sim \frac{\ln S - \ln s}{\ln P}$$

sau:
$$- n \sim \frac{\ln S - \ln s}{\ln t} \qquad (5.22)$$

In majoritatea cazurilor este util să se lucreze cu aceiaşi durată de piuare.

Dacă se alege ca unitate de timp, baza „e" a sistemului de logaritmi naturali, din relaţia 22 dispare numitorul şi se obţine:

$$- n \sim \ln S - \ln s$$

sau,
$$- n \sim \ln \frac{S}{s} \qquad (5.23)$$

De aici rezultă:
$$\frac{S}{s} \sim e^{-n} \qquad (5.24)$$

O altă simplificare a egalităţii (23) se obţine în cazul lui „s" = 1 m^2:

$$- n \sim \ln S,$$

sau,
$$\boxed{S = e^{-n}} \qquad (5.25)$$

In egalităţile (22) şi (25) , mărimea „n" apare cu semn negativ, deoarece suprafaţa ţesăturii descreşte pe măsura descreşterii timpului mediu de piuare.
„n" este şi unitatea de măsură pentru viteza medie a piuării, deoarece, cu creşterea lui, se scurtează durata medie a piuării.

Consideraţiile de pînă acum servesc pentru formularea matematică a legităţilor modificărilor superficiale, în piuare.

Sensul real al piuării, nu este numai contractarea (micşorarea suprafeţei), ci şi „îndesarea" materialului; la maşinile de piuat uzuale, ambele fenomene se produc în paralel.
Expresia „îndesare", simultană de fapt cu micşorarea suprafeţei, exprimă de fapt şi o micşorare a volumului iniţial.

Dacă se notează volumul la începutul piuării cu „V", şi cel final cu „v", cu „D" grosimea iniţială a ţesăturii şi „d", grosimea după piuare a acesteia, se obţin următoarele egalităţi

de definire:

$$V = S.D \qquad (5.26)$$

$$v = s.d \qquad (5.27)$$

Expresiile sînt importante în stabilirea limitelor între care trebuie să se efectuieze modificarea totală a volumului. Limita superioară pentru timpul de piuare ar fi realizată, atunci cînd „V" ar fi egal cu „v". Aceasta înseamnă că ţesătura nu se mai „îndeasă" ori cît de mult se prelungeşte piuarea.

Matematic, acest caz limită se exprimă:

$$\frac{V}{v} = 1, \quad \text{sau:} \quad \frac{V}{v} = e^{0}$$

Folosind relaţiile (26) şi (27), rezultă:

$$S.D = s.d.$$

sau:

$$\frac{S}{s} = \frac{d}{D} \qquad (5.28)$$

Cum din relaţia (24)

$$\frac{S}{s} \approx e^{-n \ln t},$$

$$\frac{d}{D} \approx e^{-n \ln t}$$

sau:

$$\boxed{D \sim e^{n \ln t}.d} \qquad (5.29)$$

Al doilea caz limită este realizat atunci cînd materialul este complet piuat şi a atins grosimea sa maximă.
Pentru fiecare fel de material, această grosime are o valoare constantă, cînd condiţiile de piuare nu se modifică.
In special, presiunea de suprafaţă a maşinilor de piuat şi temperatura au o mare influenţă asupra mărimii acestei valori finale.

Dacă se notează această valoare limită constantă cu K_D, unde „D" reprezintă grosimea ţesăturii, condiţia „îndesării" în acest punct, este:

$$\frac{V}{v} = K_D,$$

iar în condiţiile folosirii egalităţilor de definiţie (26) şi (27), se obţine:

$$\frac{S.D}{s.d} = K_D \qquad (5.30)$$

Dacă se înlocuieşte $\frac{S}{s}$ $e^{-n \ln t}$

se obţine relaţia:

$$K_D = \frac{D}{d} \cdot e^{-n \ln t},$$

sau:

$$\boxed{\frac{D}{d} = K_D \cdot e^{n \ln t}} \qquad (5.31)$$

Dacă se ţine seama de premize constante în ceea ce priveşte componenţa materialului şi procesul de piuare, egalităţile (30) şi (31) sînt întotdeauna valabile, întrucît variabilă rămîne numai valoarea K_D. Din acest motiv, apare posibilă folosirea formulelor amintite, ca bază pentru concluziile referitoare pentru procesul de piuare.

Din relaţiile (23) şi (24), se poate afirma că pentru o valoare constantă „S", viteza de piuare „n" se modifică proporţional cu logaritmul suprafeţei.
La acelaşi volum, micşorarea suprafeţei înseamnă o mărire reciprocă a grosimii, astfel încît devine valabilă egalitatea:

$$-n \sim \ln \frac{1}{D}, \qquad (5.32)$$

care mai poate fi scrisă şi sub forma:

$$n \sim \ln D \qquad (5.33)$$

Deci, se constată că viteza medie de piuare, „n", este invers proporţională cu logaritmul grosimii ţesăturii.

Scanned with OKEN Scanner

5.4 - Fixarea ţesăturilor de lînă

Capacitatea de fixare a fibrei de lînă este un factor determinant pentru obiectivele finale ale apreturii ude.

Capacitatea de fixare a fibrei de lînă influenţează în primul rînd stabilitatea dimensională, dar şi aspectul şi tuşeul final al ţesăturii.

Una din proprietăţile fibrelor de lînă este cea de a suferi mari schimbări dimensionale, atunci cînd sînt supuse unor solicitări combinate, chimice şi termice. In aceste condiţii şi în absenţa unor solicitări mecanice de întindere, fibrele vor suferi descreşteri în lungime. Mărimea acestor contracţii poate fi extrem de variată, în funcţie de natura agenţilor chimici folosiţi şi de gradul mare de instabilitate termodinamic

Realizarea efectului de fixare la ţesăturile de lînă, este strîns legată de constituţia histologică şi chimică a fibrei de lînă.

- Mecanismul fizic al fixării defineşte modul de schimbare a dimensiunilor fibrei de lînă, în diferite condiţii.

Din acest punct de vedere există următoarele variante de fixare:

-Fixare coezivă - schimbarea lungimii fibrei (deformaţia) respectiv fixarea, care dispare la o relaxare în apă rece.

- Fixarea temporară - modificarea lungimii fibrei, respectiv fixarea, care la se menţine la o relaxare în apă rece, dar dispare la un tratament cu apă fierbinte.

- Fixarea permanentă - care se menţine şi după relaxarea în apă fierbinte.

In explicarea mecanismului fizic al fixării lînii se porneşte de la legile generale ale deformaţiilor elastice şi plastice ale corpurilor, cu considerarea influenţelor umidităţii, temperaturii şi duratei.

Dacă o fibră de lînă este solicitată la întindere în apă rece, alungirea urmează legea lui Hook, deci o alungire liniară, pînă la modificarea lungimii cu 2% (fig. 5.30); de aici începe domeniul curgerii, care se extinde pînă la o modificare a lungimii de cca. 30%.

Dacă această fibră se relaxează în apă rece, ea revine la dimensiunea iniţială (fixare coezivă). Cu privire la capacitatea de revenire a fibrei umede, nu există nici o deosebire între domeniul Hook şi domeniul de curgere, fibra prezentînd în ambele

cazuri o elasticitate ridicată.

Si fibra uscată poate fi întinsă reversibil, pînă la o valoare a alungirii de 30%, fără a-şi schimba proprietăţile fizice.

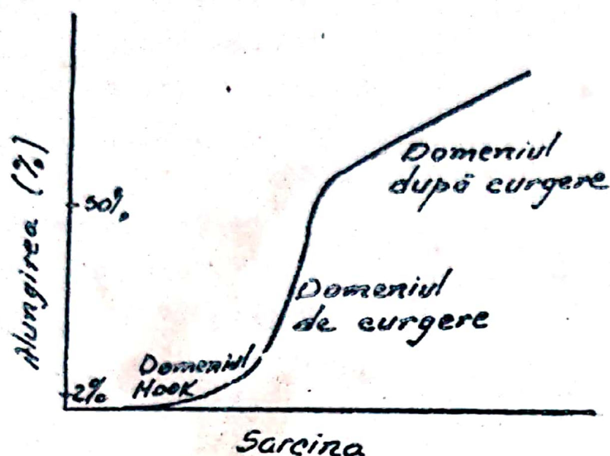


Fig. 5.30 -Schimbarea lungimii funcţie de solicitare, pentru o fibră de lînă.

Dacă întinderea fibrei de lînă se realizează în aceleaşi domenii, dar sub influenţa temperaturii, revenirea la lungimea iniţială va avea loc numai în apă la temperatură mai mare de cît cea la carea a avut loc solicitarea la întindere (fixarea temporară).

Peste temperatura de 70°C şi la o întindere mai mare de 30% faţă de lungimea iniţială, fixarea devine mai mult sau mai puţin permanentă.

Mărimea fixării permanente creşte cu creşterea temperaturii, de-asupra punctului de fierbere (fig. 5.31). In acelaşi timp se măreşte în mod continuu valoarea întinderii la care fibra trece din domeniul de curgere, în domeniul duă çugere (de la 30%, la 45% sau chiar mai mult), conform figurii 5.32.

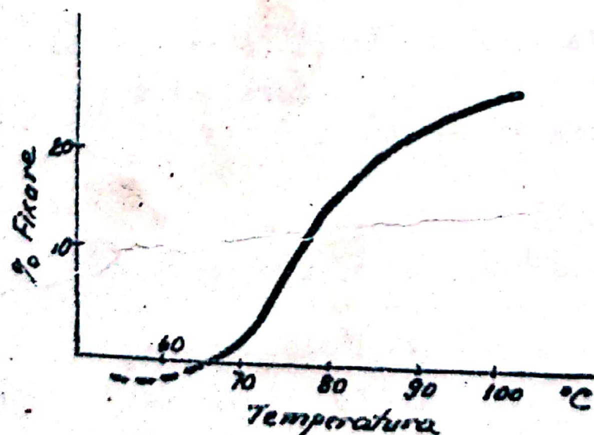


Fig.5.31 - Fixarea fibrei de lînă, în funcţie de temperatură; întinderea şi relaxarea se realizează la aceiaşi temperatură.

Temperatura de 70°C marchează apariţia fixării permanente.

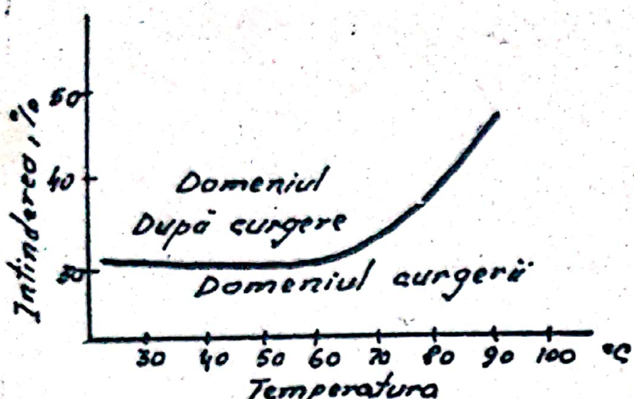


Fig.5.32 - Modificarea valorii sarcinii de întindere, pentru trecerea din domeniul de curgere în cel de după curgere, în funcţie de temperatură.

După atingerea temperaturii de trecere, se măresc valorile întinderii.

Experienţele au arătat că la o fibră întinsă în apă la temperatura de 100°C, sub o întindere de 40%, fixarea permanentă este mai întîi negativă(supracontracţia). După un timp de o jumătate de oră, fixarea atinge valoarea zero, pentru ca apoi să capete valori pozitive crescătoare, de 10-25%, în funcţie de durata tratamentului (fig. 5.33).

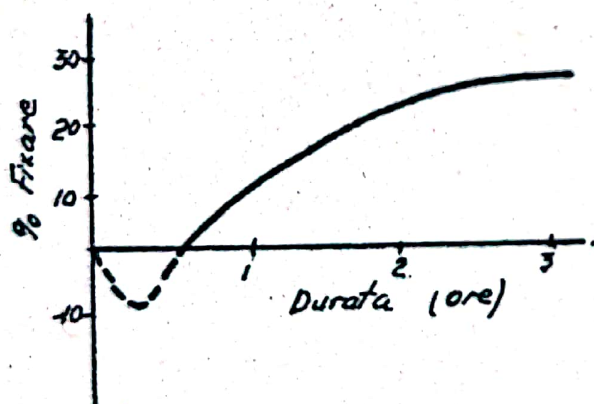


Fig. 5.33 - Dependenţa fixării rii permanente de durată, la o întindere de 40% şi o temperatură de 100°C.

O fixare permanentă în aceste condiţii, se realizează la durate de tratare, mai mari de 30 minute.

La fixări la care durata este constantă (o oră)şi temperatura de 100°C , la diferite grade de întindere, se obţin diferite grade de fixare, conform exemplelor următoare:

- Intindere de 10% şi:
  - relaxare în apă la 20°C - grad de fixare, 9%
  - relaxare în apă la 100°C - grad de fixare, 1,5%
- Intindere de 40% şi:
  - relaxare în apă la 20°C - grad de fixare, 33%;
  - relaxare în apă la 100°C - grad de fixare, 6%.

In cazul al doilea, fixarea permanentă reprezintă 6% din valoarea totală a fixării, faţă de 1,5%în primul caz.

Astfel, în primul caz:

- fixarea coezivă reprezintă 1%
- fixarea temporară---------- 7,5%
- fixarea permanentă ------- 1,5%

In al doilea caz,

- fixarea coezivă reprezintă 7%
- fixarea temporară -------- 27%
- fixarea permanentă-------- 6%

Diferenţierea între fixarea temporară şipermanentă corespunde cerinţelor practice ale acestei operaţii.
Din punct de vedere teoretic însă, ele nu prezintă diferenţieri fundamentale; efectele fixării dispar cu atît mai mult, cu cît temperaturile de relaxare sînt mai mari, şi cu cît duratele de relaxare, de asemeni, mari.

- Mecanismul chimic al fixării lînii implică trei faze esenţiale independente:
  - ruperea legăturilor intermoleculare;
  - rearanjarea noilor segmente moleculare eliberate
  - reformarea unor legături intermoleculare care fixează această configuraţie.

Aceste etape pot fi considerate şi simultane, deşi ruperea legăturilor intermoleculare este faza determinantă.
In plus, caracterul hidroplastic al fibrei de lînă, permite stabilizarea dimensională a fibrei, în diverse condiţii de temperatură şi umidităţi. Stabilizarea poate fi temporară şi în acest caz ea este eliminată cînd fibra este supusă unui tratament mai energic de umiditate şi temperatură.
Stabilizarea lungimii poate fi permanentă, cînd fibra este supusă unui tratament cu vapori de apă, timp de o oră.

In cazul în care fibra de lînă este aburită un timp scurt, se desfac legăturile de hidrogen şi legăturile electrovalente dintre lanţurile macromoleculare keratinice.

Dacă fibra este întîi tensionată, iar în timpul aburirii este lăsată să se relaxeze, are loc o supracontracţie de 30%faţă de lungimea iniţială, datorită desfacerii legăturilor interlanţuri, favorizîndu-se astfel cutarea macromoleculelor.

J.B. Speakman presupune că se scindează numai punţile cistinice, iar E.H.Mercer şi K.Wood că, supracontracţia s-ar datora structurii histologice a lînii şi anume, că ar avea loc o răsucire a celulelor fusiforme ale cortexului, cauzată la rîndul ei, de o răsucire a microfibrilelor.

Dacă timpul de aburire este prelungit are loc o refacere a legăturilor transversale. Prin aceasta se fixează alungirea iniţială a fibrelor de lînă.

După J.B.Speakman, în fixarea lînii în mediu de apă sau abur, au loc următoarele reacţii chimice:



$$R-CH_2-S-S-CH_2-R \longrightarrow R-CH_2-SH + R-CH_2-SOH \qquad (5.34)$$

Concomitent cu această reacţie se scindează şi legăturile electrovalente, iar prin ridicarea temperaturii fibrei de lînă prin aburire, moleulele oscilează, ceea ce duce la ruperea punţilor de hidrogen. Astfel, se eliberează valenţele reziduale care sînt capabile de a se combina cu moleculele dipolice ale apei, dînd astfel posibilitatea macromoleculelor să alunece între ele. Lanţurile polipeptidice se pot mişca în cristalit, iar tensiunile interne se uniformizează.

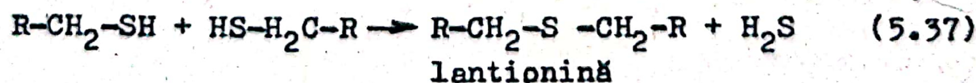
Dacă aburirea continuă, între lanţurile principale se formează legături transversale noi:



$$R-CH_2-SOH + H_2N-(CH_2)_4-R \longrightarrow R-CH_2-S-NH-(CH_2)_4-R \qquad (5.35)$$

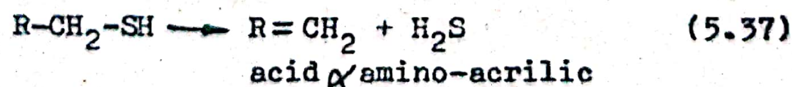
Acest aminoacid nu a putut fi izolat şi prin urmare, nu s-a putut obţine o dovadă certă despre această legătură.

Formarea lantioninei (tiol), a fost verificată, fără să se cunoască însă, în mod precis, mecanismul de reacţie. Se presupune că are loc o reacţie între două molecule de cisteină, prin eliminare de hidrogen sulfurat.

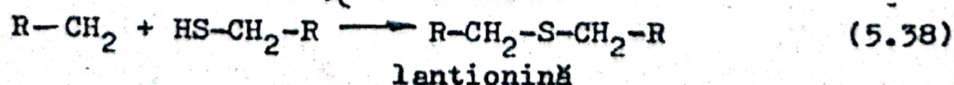


$$R-CH_2-SH + HS-H_2C-R \rightarrow \underset{\text{lantionină}}{R-CH_2-S-CH_2-R} + H_2S \qquad (5.37)$$

sau prin reacţia acidului α amino - acrilic cu cisteină:

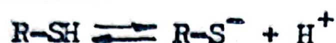


$$R-CH_2-SH \longrightarrow \underset{\text{acid } \alpha \text{ amino-acrilic}}{R=CH_2} + H_2S \qquad (5.37)$$

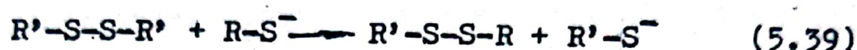


$$R-CH_2 + HS-CH_2-R \longrightarrow \underset{\text{lantionină}}{R-CH_2-S-CH_2-R} \qquad (5.38)$$

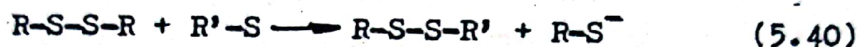
Mecanismul arată că grupele -SH provenite din hidroliza legăturilor disulfidice ale lînii participă la legături intercatenare cu alte tipuri de grupări.
Este însă posibil ca lîna să conţină grupe -SH şi cu alte origini, cum ar fi incompleta cheratinizare, sau atacul reductiv al legăturilor intercatenare.
Grupele sulfhidril participă la reacţii interschimb cu legăturile disulfidice:



$$R{-}SH \rightleftharpoons R{-}S^{-} + H^{+}$$



$$R'{-}S{-}S{-}R' + R{-}S^{-} \longrightarrow R'{-}S{-}S{-}R + R'{-}S^{-} \qquad (5.39)$$



$$R{-}S{-}S{-}R + R'{-}S \longrightarrow R{-}S{-}S{-}R' + R{-}S^{-} \qquad (5.40)$$

micşorînd tăria legăturilor disulfidice şi scăzînd valoarea forţelor care acţionează la aduerea fibrei la alungirea iniţială, după îndepărtarea efotrului.

Acestea pot fi demonstrate în modul următor: O fibră netratată de lînă are un conţinut de grupe -SH libere, de aproximativ 12 m/M/g fibră. Aceste grupe pot fi blocate efectiv, prin reacţia cu N-etilmaleiimida, obţinîndu-se o fibră cu un conţinut de grupe libere -SH =0.
In plus, unele legături disulfidice intercatenare ale fibrei de lînă pot fi reduse cu tioglicolat de sodiu, obţinîndu-se o creştere a conţinutului de grupe -SH libere.

Figura 5.34 demonstrează influenţa grupelor -SH libere, în mecanismul care guvernează relaxarea tensiunilor.

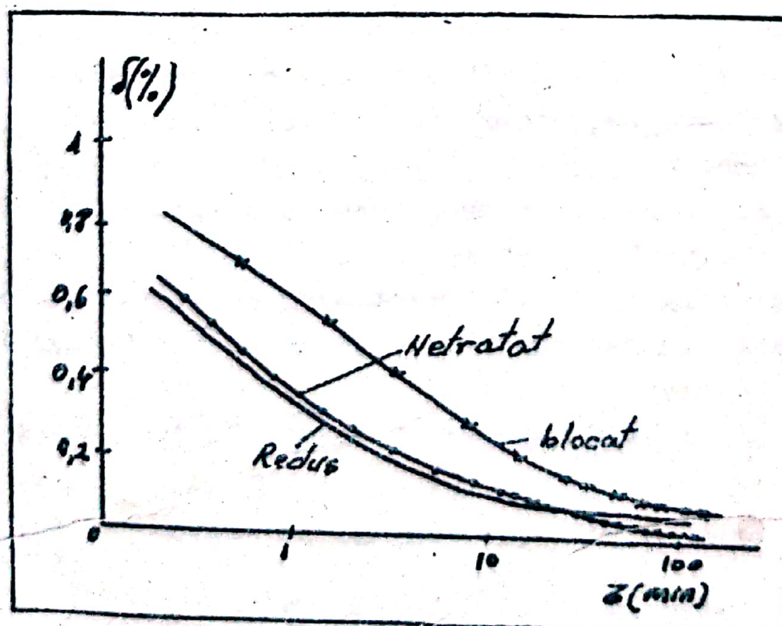
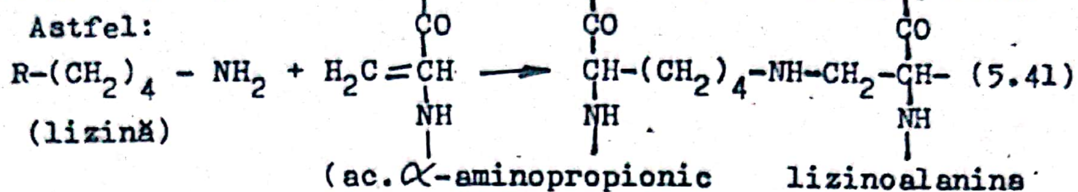


Fig.5.34

De asemeni, unii cercetători, ca V.D.Dominguez atribuie formării lizinoalaninei în mediu alcalin, o mare importanţă, în ceea ce priveşte gradul de reticulare a lanţului polipeptidic.

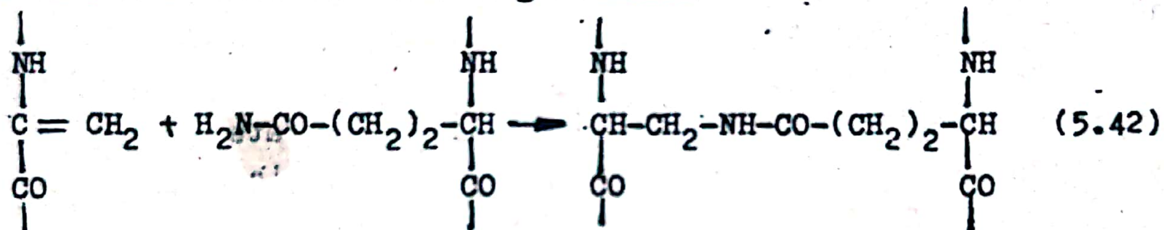
Astfel:



$$R-(CH_2)_4-NH_2 + H_2C{=}CH(CO)(NH) \longrightarrow CH(CO)(NH)-(CH_2)_4-NH-CH_2-CH(CO)(NH)- \quad (5.41)$$

(lizină) (ac. α-aminopropionic lizinoalanina

Se poate considera ca sigură participarea grupei libere aminice a lanţurilor laterale, deoarece fibrele desaminate nu pot fi fixate nici prin abur, nici prin prezenţa alcaliilor. Este foarte posibil ca acidul α-aminoprpropionic să reacţioneze cu alţi acizi aminici, formîndu-se legături transversale, dintre care s-a verificat cea cu glutamină:



$$C(NH)(CO){=}CH_2 + H_2N-CO-(CH_2)_2-CH(NH)(CO) \longrightarrow CH(NH)(CO)-CH_2-NH-CO-(CH_2)_2-CH(NH)(CO) \quad (5.42)$$

In afara acestor reacţii, care creiază legături covalente noi, în timpul uscării se refac legăturile electrovalente şi punţile de hidrogen, în noile poziţii.

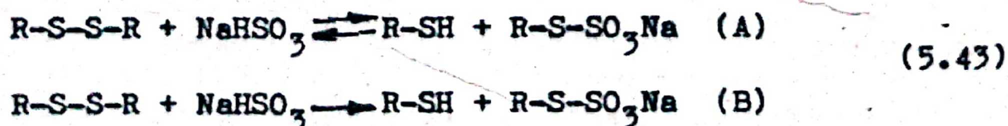
Lanţurile polipeptidice nu se mai pot deplasa, iar fibra de lînă îşi recîştigă rezistenţa iniţială, eliminîndu-se complet tensiunile interne.

Pentru uşurarea procesului de fixare se pot folosi substanţe reducătoare, care acţionează de asemeni asupra punţilor cistinice şi de hidrogen.

Prin acestea se reduce temperatura şi durata de tratare, mediul de umiditate rămînînd însă factorul esenţial.

Phillips şi colaboratorii împart grupele cistinice ale lînii după reactivitatea lor cu bisulfitul de sodiu, în patru fracţiuni, după următoarea schemă:

- Fracţiunile A şi B care reacţionează în prezenţa bisulfitului de sodiu, astfel:



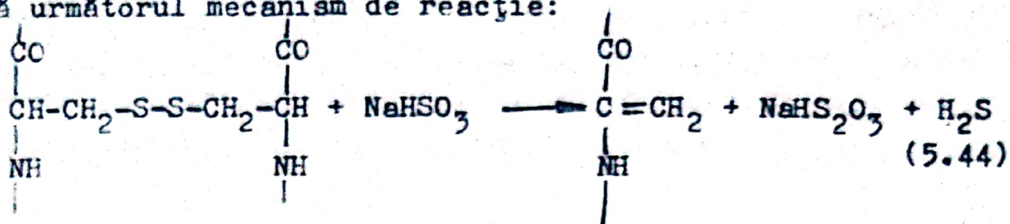
$$R-S-S-R + NaHSO_3 \rightleftharpoons R-SH + R-S-SO_3Na \quad (A)$$

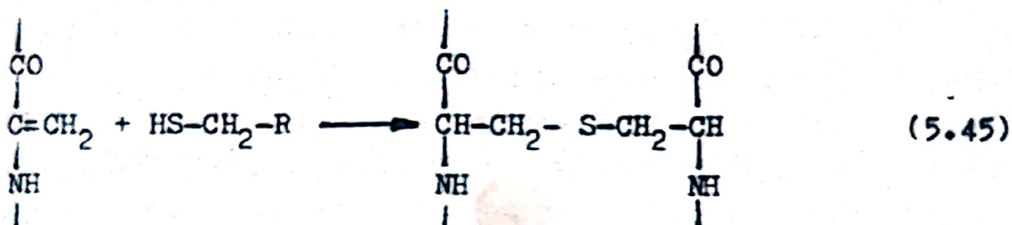
$$R-S-S-R + NaHSO_3 \longrightarrow R-SH + R-S-SO_3Na \quad (B) \qquad (5.43)$$

In acest caz, reacţia fracţiunii A este reversibilă, la

o spălare intensă cu apa formează din nou cistină.
Fracţiunea B reacţionează ireversibil.

- Fracţiunea C nu reacţionează;
- Fracţiunea D reacţionează numai la temperaturi înalte, după următorul mecanism de reacţie:





Puntea tioeterică este mai stabilă în mediu alcalin, decît cea cistinică.

In urma acţiunii reducătorilor se măreşte numărul de grupe -SH libere, de care depinde valoarea fixării permanente, realizată în procesele convenţionale.

Astfel, se pot menţiona următoarele rezultate referitoare la valorile fixării permanente, pentru materialele netratate, cu grupele -SH blocate şi cu grupe -SH înmulţite, prin reducere:

blocate: (0 μmol -SH/g fibră) -1,3%
netratate: (12 μmol -SH/g fibră) - 5%
reduse: (25 μmol -SH/g fibră) - 7,5%.

Realizarea practică a fixării lînii se poate realiza, în funcţie de gradul de fixare dorit, pe mai multe utilaje, ca maşina de spălat, maşina de crabat şi de decatat umed, la care agentul de umflare este apa, sau pe maşinile de decatat final, de decatat de luciu, la care agentul de umflare este aburul.

5.4.1 - Spălarea ţesăturilor de lînă

Contractarea ţesăturilor, un proces de bază în finisarea lînii, se realizează în primul rînd în operaţia de spălare a ţesăturilor, ale cărei efecte depăşesc cu mult obiectivul restrîns, de îndepărtare a impurităţilor.

Scanned with OKEN Scanner

In contactul cu soluţia de spălare, se produce un fenomen - de altfel comun tuturor fibrelor hidrofile - de contractare a ţesăturii, a cărei mărime este dependentă de o serie de factori, legaţi de natura fibrei, structura firului, structura ţesăturilor, condiţiile de tratare.
Mai intervine însă un factor deosebit de important în procesul de contractare şi anume, lichidarea tensiunilor latente din material.

In procesele de prelucrare mecanică din filatură şi ţesătorie, fibrele şi firele sînt supuse tensionării. Procesele de cardare, laminare, filare propriuzisă, depănare, urzire, ţesere, introduc în fibre şi fire tensiuni latente, în sensul unor deformaţii reversibile în timp, deformaţii supraelastice.
La încetarea forţelor de tensionare, aceste deformaţii revin numai în parte, o altă parte, lichidîndu-se foarte încet.
Dacă materialul textil este udat, lichidarea acestor tensiuni latente este mult favorizată de apa de umflare, care acţionează ca lubrefiant. Acest fapt este valabil atît pentru tensiunile latente din fibră, în care are loc o rearanjare a elementelor ei structurale, cît şi pentru cele din fir, în care are loc o rearanjare a fibrelor.

Lichidarea tensiunilor latente din ţesătură reprezintă un factor important în procesul complex al contractării ţesăturilor în contact cu apa.

In cazul particular al ţesăturilor de lînă, contractarea fie în timpul spălării, fie în operaţia de piuare, mai este favorizată de capacitatea de împîslire - specifică lînii.
Deşi contribuţia împîslirii în contractarea ţesăturilor de lînă în timpul spălării este mică, ea nu trebuie neglijată. Trebuie menţionat că dese ori, împîslirea în timpul spălării este nedorită şi în acest caz, procesul spălării trebuie condus în consecinţă.

Tehnologia spălării ţesăturilor de lînă, trebuie deci aleasă încît să realizeze atît curăţirea ţesăturii, cît şi contractarea ei în limitele necesare.

Regimul tehnologic este condiţionat în primul rînd de natura ţesăturii, respectiv de obiectivele care trebuiesc realizate. Astfel, pentru ţesăturile din fire pieptănate este necesar un regim mai blînd de spălare, în timp ce pentru ţesăturile din

fire cardate, regimul de spălare este mai energic.
Parametrii proesului sînt fixaţi şi considerînd pericolul de degradare a fibrei. In acest sens sînt valabile limitele de pH şi temperatură indicate la spălarea lînii brute.

In alegerea agenţilor de spălare trebuie considerată şi natura impurităţilor de pe ţesătură, adică a uleiurilor folosite la filare şi ţesere.

Indepărtarea oleinelor de pe ţesătură nu prezintă dificultăţi deosebite, deoarece cu o soluţie de carbonat de sodiu ele dau naştere la săpunuri solubile, deci ele furnizează detergentul

Uleiurile minerale de pe ţesătură impun însă, folosirea de detergenţi, care să asigure îndepărtarea lor
Sînt folosiţi la spălarea ţesăturilor săpunurile, detergenţii anion-activi şi neionogeni, cu sau fără adaos de carbonat de sodiu. In unele cazuri, în care uleiul mineral este greu de îndepărtat, se folosesc produse care pe lîngă detergent conţin şi solvent organic.

In linii mari, ca proces de curăţire, spălarea ţesăturilor de lînă se desfăşoară în modul următor: .

- In prima fază - care reprezintă spălarea propriuzisă ţesătura este tratată cu o soluţie de carbonat de sodiu şi săpun sau detergent. In această fază se produce fenomenul de saponificare şi emulsionare a uleiurilor de pe ţesături.

- In faza a doua, care are ca obiectiv îndepărtarea soluţiei murdare de spălare, trebuie ţinut seama de pericolul formării săpunurilor de calciu şi magneziu, prin diluarea soluţiei. De aceea, îndepărtarea soluţiei murdare se realizează în trepte.

Pentru atingerea obiectivelor de contractare, procesul de spălare trebuie să asigure următoarele condiţii:

- procesul să se desfăşoare un timp mai îndelungat;
- conducerea ţesăturii, pe cît posibil fără tensionare;
- evitarea - în special la ţesăturile de lînă pieptănată, a formării de cute permanente.

5.4.2. - Crabarea şi decatarea ţesăturilor de lînă

Obiectivele pentru realizarea cărora se folosesc opera-

ţiile de crabare şi decatare sînt:stabilitatea dimensională, stabilitatea stratului superficial de fibre la ţesăturle scămoşate, stabilitatea luciului, evitarea cutelor permanente.

5.4.2.1 - Crabarea

Este un tratament aplicat în mod obişnuit ţesăturilor din fire răsucite şi tari, care au tendinţa de a forma cute permanente în operaţiile în care ţesătura nu este condusă în stare lată.

Efectul crabării depinde de următorii factori:

- Temperatura. Cu cît temperatura este mai mare, cu atît efectul este mai bun. In general,efectul este util, numai la temperaturi inferioare celei de fixare.
- Reacţia băii de fixare. Efectul cel mai bun se obţine în băi neutre, sau slab alcaline, la pH 7-8.
- Durata. Efectul de fixare creşte cu mărirea duratei tratamentului. In mod obişnuit durata este de 15-60 minute.
- Tensionarea şi presiunea, care măresc efectul crabării.

Efectul crabării asupra stabilităţii dimensionale a ţesăturilor este totuşi mic, dat fiind condiţiile în care se realizează operaţia.

5.4.2.2. -Decatarea ţesăturilor de lînă

Se cunosc două tipuri de operaţii de decatare:

- decatarea udă ;
- decatarea uscată.

- Decatarea udă reprezintă o crabare perfecţionată, care se realizează cu apă fierbinte şi prezintă avantajul unei pătrunder rapide a agentului de tratare prin material (apa fierbinte străbate mai puternic prin material, de cît aburul).

Prin decatare udă se realizează:

- fixarea poziţiei firelor în ţesături;
- fixarea stratului superficial de fibre, ceea ce asigură un luciu permanent, neinfluenţat, de exemplu de udarea locală a ţesăturilor;
- o micşorare importantă în unele cazuri a tendinţei de contractare a ţesăturilor (mărirea stabilităţii dimensionale);
- evitarea pericolului de formare a cutelor în operaţiile ulterioare, sau corectarea cutelor formate;

- o mai bună curăţire a materialului, apa fiind circulată prin material;

- o umflare mai bună a fibrei, care favorizează absorbirea coloranţilor în vopsirea ulterioară.

Procesul a fost studiat de Zahn care propune folosirea în aprecierea efectului de decatare, a coieficientului de compresibilitate relativă, obţinut din măsurarea grosimii ţesăturii la două presiuni: a_2 la 2 g/cm^2 şi a_{20} la 20 g/cm^2.

$$C_r = \frac{a_2 - a_{20}}{a_2} .100 \qquad (5.46)$$

Acesta este şi un indice al moliciunii ţesăturilor. El trebuie să varieze puţin, cu condiţiile de decatare udă, ceea ce simplifică urmărirea parametrilor decatării.

In general există reţineri în privinţa decatării ude şi uscate, pentru că ar putea genera degradări ale fibrelor de lînă.

Urmărindu-se influenţa temperaturii asupra indicilor fizico-mecanici, s-a constatat că o menţinere a acesteia la 65°C nu provoacă modificarea indicilor menţionaţi, iar grosimea ţesăturii se menţine integral.
Prin decatare udă, tuşeul bun care rezultă este urmarea directă a menţinerii grosimii ţesăturii ca şi a compresibilităţii, timp îndelungat. Temperaturi mai mari de 70°C sînt contraindicate sub acest aspect.

- Decatarea uscată se realizează cu abur şi prezintă pe lîngă efectul pozitiv de fixare şi acel negativ,de modificare a rezistenţei şi elasticităţii fibrei. Pierderile de rezistenţă şi de elasticitate sînt cu atît mai mari, cu cît durata şi presiunea sînt mai mari.
In aest sens, parametrii optimi sînt: durata, 6 min., presiunea, 1 atmosferă.

Decatarea uscată poate fi realizată şi ea în două variante: decatare finală şi decatare de luciu.
Aceste variante diferă în primul rînd prin dimensiunile cilindrilor de înfăşurare: Cînd se doreşte decatarea de luciu este necesară o înfăşurare strînsă şi cilindri cu diametrul mai mic (200-300 mm., faţă de 800-900 mm., în cazul celei finale).

Capitolul 6 - PREGATIREA MATERIALELOR DIN MATASE NATURALA

6.1. - Consideraţii asupra structurii fibrelor

Mătasea naturală, fibră milenară, a reprezentat şi reprezintă încă, prototipul pe care generaţii întregi de cercetători, începund de la Reamur şi trecînd la Chardonett, s-au străduit să-l imite, să-l reproducă.

Firul de mătase naturală se formează din secreţia viermelui de mătase - specia Bombix Mori.

Pentru stabilirea compoziţiei chimice, conţinutul lichid al secreţiei viermelui de mătase este dizolvat într-o soluţie ce conţine 6 cm^3 clorură de amoniu 0,1 n şi 70 cm^3 apă.
O asemenea soluţie are pH - ul 10, dar după dizolvarea a 2 g. secreţie lichidă, pH - ul scade la 7, în urma neutralizării determinate de grupele acide ale substanţei proteice. Dacă soluţia este agitată, se separă pe de o parte o proteină fibroasă, în timp ce altă parte a lichidului secretat rămîne în soluţia gelatinoasă. Separarea proteinei fibroase se realizează într-un timp scurt.

In lichidul glandelor de secreţie se găsesc deci, cel puţin două proteine, care reprezintă fibroina şi sericina mătăsii naturale. Sericina are rolul de a împiedica cristalizarea fibroinei.

Obţinerea fibroinei insolubile din lichidul de secreţie se poate realiza şi prin acţiuni mecanice ca întindere, presare. După o asemenea întindere urmată de destindere imediată, se formează o fibră cu elasticitatea cauciucului. Dacă se menţine tensionarea cca. 10 secunde, elasticitatea dispare şi röntgenograma arată spectrul fibroinei.

In producerea fibrei de către vierme, trecerea fibroinei şi sericinei din stare lichidă în stare solidă (insolubilă pentru fibroină), se pare că are rolul hotărîtor, acţiunea mecanică.

O primă orientare a macromoleculelor are loc în canalul îngust, debitor, acţiunea mecanică fiind de presare, apoi orientarea creşte în urma tracţiunii executate de vierme, cînd trage fibra afară.
In starea semicoagulată a firului, macromoleculele orientate

prin tracţiune alunecă unele faţă de altele, pînă ce grupele CO şi NH ale catenelor vecine, ajung în poziţii şi la distanţe favorabile, pentru ca să stabilească legăturile de hidrogen dintre ele, realizîndu-se construcţia macromoleculară definitivă.

Aşa cum decurge fenomenul obţinerii fibroinei din filarea viermelui de mătase, el poate fi privit ca un proces de denaturare a proteinelor, proces favorizat şi de o substanţă acidă, secretată de pereţii glandelor şi mai cu seamă de canalul debitor.

Referitor la compoziţia chimică a fibroinei şi sericinei, analiza elementară caomparativă, arată (în procente):

Tabelul 6.1.

	Fibroină (%)	Sericină (%)
Carbon	48 - 49,1	44,32 - 46,39
Hidrogen	6,4 - 6,5	5,72 - 6,42
Azot	17,35 - 18,89	16,44 - 18,30
Sulf	-	0,15

Dacă analiza elementară indică un conţinut crescut de oxigen în sericină faţă de fibroină, conţinutul în aminoacizi concretizează această creştere, prin proporţia mult mai mare la sericină, a oxiacizilor şi acizilor dicarbonici.

De altfel, compoziţia diferită în aminoacizi a sericinei explică şi însuşirile ei deosebite, în primul rînd solubilitatea ei, determinată de proporţia mare de aminoacizi cu catene laterale polare:oxiaminoacizi, acizi dicarbonici, acizi diaminici.

In comparaţie cu cheratina, la fibroină trebuie subliniată proporţia mare de aminoacizi fără catene laterale polare: glicina, alanina, valina, leucina sau cu catene scurte: serina, treonina, tirozina, fenil-alanina, lipsindu-i complet cistina.

In ansamblu, mătasea naturală conţine:72,4 -74,5% fibroină şi 21,6 - 22,9% sericină.

Examenul microscopic arată o fibră sticloasă, fără structură propriu-zisă, destul de uniformă ca grosime, compusă din două filamente paralele, corespunzătoare celor două canale secretoare ale organului de producere a mătăsii (fig.6,1)

Scanned with OKEN Scanner

Filamentele de fibroină sînt consolidate între ele, aceasta influenţînd favorabil proprietăţile de aspect şi de tuşeu ale fibrei.

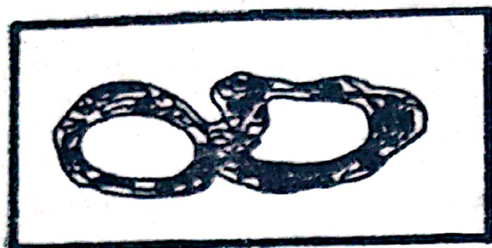


Fig. 6.1 - Secţiune transversală, prin filamentul de mătase naturală.

Uneori, destul de rar, se pot observa striaţiuni longitudinale, mai vizibile la mătasea sălbatecă (Tusah). Striaţiile indică o structură fibrilară a fibroinei. De altfel, prin acţiuni chimice energice sau mecanice, se poate realiza o desfacere în fibrile a fibrei. Structura fibrilară variază după specia de viermi şi după condiţiile de creştere ale acestora (climaterice şi de nutriţie).

Pelozitatea mătăsii naturale. De striaţiunile fibrilare, mai bine zis de gradul de fibrilaritate al mătăsii naturale, depinde unul din fenomenele cele mai neplăcute, în fabricarea ţesăturilor de mătase naturală.

Dese ori, deşi mătasea naturală - fibrele -are un aspect normal, neted, ţesătura finită prezintă un aspect „prăfuit" determinat de unele particule mici, mai deschise, care apar pe suprafaţa ei. Defectul este cu atît mai neplăcut, cu cît culoarea ţesăturii este mai închisă.

Fenomenul acesta a format obiectul a numeroase cercetări, care prezintă azi o formulare concretă a cauzelor ce-l determină.

S-a stabilit că pelozitatea este legată de prezenţa unor „fibrile secundare" în sericină. Aceste fibrile iau naştere în felul următor:
In glanda colectoare a viermelui, are loc uneori o interpătrundere a fibroinei lichide şi a sericinei lichide, în loc de normala separare în straturi concentrice. In sericină se vor găsi deci particole de fibroină, care nu şi-au ocupat locul normal în fibra propriu-zisă formată din fibroină. Aceste picături în canalul debitor sînt întinse în lungime, ca şi masa de

fibroină care formează fibra normală şi dau naştere astfel, la fibrilele secundare.
Acestea pot fi fine sau groase, scurte sau lungi, rare sau numeroase, după cum picăturile de fibroină „rătăcite" sînt mai mici sau mai mari, mai mult sau mai puţin numeroase. Posibil că fenomenul este rezultatul unei boli a viermelui sau mai curînd, de fenomene de degenerare, mai mult sau mai puţin numeroase.
Deşi în firul brut prăfuirea nu apare, fibrilele neobservîndu-se nici cu lupa, după operaţiile de degomare şi vopsire, ele se deslipesc puţin de pe corpul fibrei şi astfel apare „pelozitatea", sau „prăfuirea".

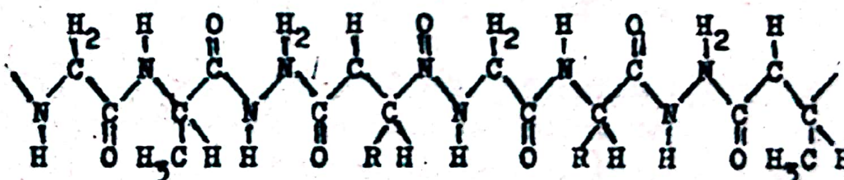
Trebuie menţionat că fenomenul prăfuirii nu este legat de comportare tinctorială diferită a fibrilelor secundare, care se vopsesc la fel ca şi fibroina, ci numai de fenomene optice, determinate de grosimea diferită a fibrilelor şi poziţia diferită faţă de axul fibrei.

6.1.1. - Proprietăţile chimice ale fibroinei

Componenta principală a fibrei, care-i conferă aspectul şi însuşirile superioare este fibroina.

Ipoteza cea mai simplă asupra structurii fibroinei este cea a unui lanţ polipeptidic, compus din cca 430 resturi de aminoacizi (admiţînd greutatea moleculară de 3400 şi greutatea medie a unui lanţ de aminoacid de 78), lungimea ei în stare desfăşurată, fiind de 15 Å.

Macromolecula de fibroină poate fi schematizată:



unde R reprezintă resturi de aminoacizi.

Este caracteristică orientarea înaltă a lanţului de-a-lungul axei fibrei, porţiunile mai orientate reprezintă 40-60% faţă de masa totală a fibrei şi forma întinsă a lanţurilor, în porţiunile orientate. (fig. 6.2)

Lanţurile sînt aşezate la distanţa de 4,5 Å unele faţă de altele şi sînt legate între ele în direcţia transversală, prin forţe Van der Vaals şi îndeosebi prin legături de hidrogen, care

se formează între grupările peptidice ale lanţurilor învecinate.

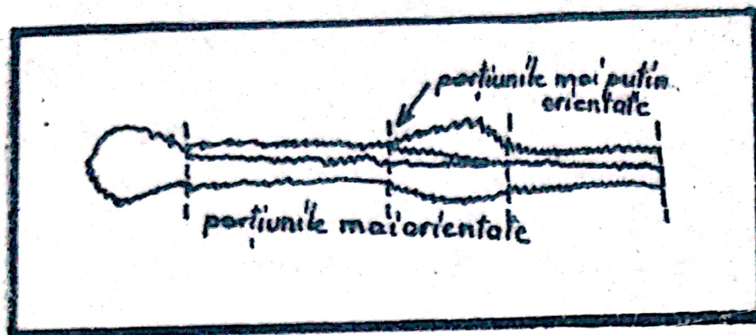


Fig. 6.2.

Pentru fibroină sînt caracteristice diferite reacţii de transformare, condiţionate de prezenţa în structura sa a unor grupări funcţionale chimice actve ca: $-NH_2$, $-COOH$, $-CH_2OH$, $-C_6H_4OH$.

Fibroina poate participa sub forma de componentă pasivă la reacţiile de cuplare, reacţionînd prin intermediul nucleelor fenolice, cu compuşii diazoici.

Prezenţa grupărilor carboxilice şi aminice imprimă fibroinei însuşirile unei substanţe amfotere. Ea formează săruri cu acizii şi alcaliile.

Punctul izoelectric al fibroinei este 3,5 -5,2.

- Comportarea faţă de solvenţi. Fibroina este insolubilă în alcool, eter, eter de petrol, sulfură de carbon şi alţi solvenţi.

In mod practic este insolubilă în apă, dar este capabilă de a absorbi în anumite limite umidităţi (este higroscopică) şi drept rezultat, prezintă un grad de umflare limitat. Conţinutul de umiditate al fibroinei pure este cu 1-2% mai mic de cît conţinutul de umiditate al mătăsii naturale crude.

La o fierbere mai îndelungată în apă se produce o uşoară hidroliză, care se intensifică în prezenţa alcaliilor şi acizilor.

Rezistenţa mătăsii naturale în stare umedă este cu 15% mai mică de cît rezistenţa în stare uscată.

Prin tratarea mătăsii naturale cu soluţiile unor anumiţi reactivi, fibroina se umflă nelimitat şi trece în soluţie, din care poate fi regenerată. Astfel de reactivi sînt soluţiile concentrate ale unor săruri: clorurile, bromurile, iodurile, nitraţii de stronţiu, bariu, litiu, clorura de zinc.

La temperature obişnuită fibroina se dizolvă repede în soluţie cuproamoniacală, soluţie alcalină de cupru şi glicerină, etilen diamidă, acizi fosforic şi clorhidric concentrat.

- Descompunerea hidrolitică a fibroinei. Este caracteristică uşurinţa cu care fibroina se hidrolizează la legăturile peptidice, producîndu-se o scurtare treptată a lanţurilor polipeptidice, pînă la formarea de aminoacizi.

Viteza de hidroliză este determinată de temperatură, de alcalinitatea activă a soluţiilor folosite (valoarea pH-ului), de concentraţia lor în ioni şi de natura reactivilor folosiţi.

Datorită prezenţei grupărilor amino ($-NH_2$) şi carboxil ($-COOH$), în macromolecula fibroinei, aceasta are un caracter amfoter, comportîndu-se ca o bază, sau ca un acid, funcţia predominantă, fiind însă cea acidă.

Soluţiile alab alcaline, cu un pH pînă la 10, au acţiune de distrugere asupra fibroinei. Această acţiune de distrugere creşte, odată cu creşterea alcalinităţii active (pH mai mare ca 10). Soluţiile de hidroxid de sodiu 5-7%, la fierbere, distrug mătasea naturală în cîteva minute.

Acizii minerali tari, în concentraţie redusă, chiar la temperatură mai ridicată, nu au acţiune de distrugere vizibilă asupra fibroinei. In concentraţie mai mare şi la temperatură mai mare, acizii degradează fibroina. De exemplu, la o fierbere într-o soluţie de acid, cu un pH mai mic de 1,75, timp de 30 minute, se produce o scădere simţitoare a rezistenţei. Acidul clorhidric şi sulfuric concentrat, dizolvă mătasea naturală chiar la rece, într-un timp scurt.

Soluţiile slabe, de 1% ale acizilor organici, nu degradează fibroina, nici chiar la fierbere timp de 1-2 ore. Tratarea cu aceste soluţii este necesară în operaţiile de prelucrare a mătăsii naturale, în scopul măririi luciului natural şi îmbunătăţirii tuşeului şi drapajului.

- Acţiunea oxidanţilor şi reducătorilor. Fibroina este foarte sensibilă la acţiunea oxidanţilor şi în special la acţiunea hipocloriţilor de sodiu şi de calciu, care o atacă, îngălbenind-o. Această sensibilitate faţă de oxidanţi trebuie considerată în timpul proceselor de finisare şi în special a celor de albire.

Apa oxigenată este mai puţin nocivă.

Oxidarea este catalizată de unii coloranţi de cadă (de culoarea galbenă, portocaliu şi roşu), de sărurile de Fe, Co, Cu şi Sn. Fotooxidarea este încetinită de unii coloranţi acizi, tiouree, sulfocianură de amoniu, hidroxilamină, tanin, sărurile acidului fosforic. Fierberea este deosebit de eficientă, pentru protejarea fibrei.

Rezistenţa la rupere scade cu 50% , după expunerea la acţiunea directă a luminii solare, timp de 200 ore.

Fibroina este stabilă la acţiunea reducătorilor ca: hidrosulfit, bioxid de sulf, bisulfit.

- - -

6.1.2. - Insoţitorii fibroinei

Sericina . Este cel mai important însoţitor al fibroinei.

Principala însuşire a fibroinei, pe baza căreia se realizează procesul tehnologic al degomării, este solubilitatea în apă fierbinte (peste 90°C) ca şi în soluţii diluate de alcali sau acizi. Explicaţia acestei comportări a fost dată mai sus, prin proporţia mare de grupe polare în catenele laterale.

Din soluţiile apoase, sericina poate fi precipitată cu alcool, tanin şi acetat de plumb, clorură stanoasă, iod. Sericina tratată cu formaldehidă sau săruri de crom, devine insolubilă. Este sensibilă la fermenţii proteolitici, spre deosebire de fibroină.

S-a demonstrat existenţa a două componente A şi B ale sericinei, socotite ca distincte.

- Sericina A - greu solubilă, cu însuşiri adsorbtive şi emulgatoare;

- Sericina B, uşor solubilă, dar cu proprietăţi absorbtive şi emulgatoare mai reduse.

Sericina A se formează din sericina B, care este degradată progresiv în cursul degomării.

Sericina obţinută în procesul de degomare, în băile de săpun respective, are însuşiri de emulgator şi coloid protector. Soluţiile de săpun de degomare acidulate, pot servi ca adaos la vopsire, acţionînd favorabil asupra uniformizării vopsirii.

- Cerurile. Cu alcool se extrag 1,5 -3% substanţe ceroase, cu eter 0,5.

Cerurile constau din esterii alcoolilor primari cu 26 - 32 a-

tomi de carbon şi acizi monobazici saturaţi, cu numărul de atomi de carbon între aceleaşi limite, dar şi acizi monobazici nesaturaţi inferiori..

In ceruri se găsesc deasemeni hidrocarburile corespunzătoare alcoolilor.

- Substanţele minerale variază între 0,5 -1,7% şi conţin silicaţi, sulfaţi, fosfaţi, cloruri, carbonaţi de potasiu, sodiu, magneziu, calciu. Se găsesc de asemeni, urme de fier.

- Coloranţii naturali, care dau cunoscutele coloraţii galbene, roz, portocaliu, sînt pigmenţii carotină şi xantofilă.

Gogoşii verzi, conţin ca pigment, un derivat de acid flavonic.

6.2. - Pregătirea materialelor din mătase naturală

Dacă se consideră una din cele mai preţuite însuşiri ale mătăsii naturale şi anume rezistenţa la rupere, este de necontestat că fibrele sintetice egalează şi depăşesc cu mult etalonul. Dar la mătasea naturală, rezistenţa mare este însoţită de un modul de elasticitate şi un modul de rigiditate torsional mare, din care cauză rezultă tuşeul, draparea, flexibilitatea, „nervozitatea", însuşiri mult apreciate la mătasea naturală.

Mai există şi un alt aspect în care, de asemeni, mătasea naturală nu poate fi egalată. Este vorba de secţiunea trilobală, sau triunghiulară a filamentelor, din care rezultă proprietăţile optice ale fibrei, respectiv, jocul reflexiei de lumină - aspectul caracteristic al ţesăturilor de mătase.

Fibrele sintetizate de mătase au secţiunea riguros constantă în lungimea lor; de aceea, aspectul este uniform pe întreaga suprafaţă a ţesăturii. Formele şi suprafeţele variabile (la mătasea naturală), dau aspectul mai mult sau mai puţin mat, mai mult sau mai puţin strălucitor, cu alte cuvinte, aspectul mereu schimbător, mereu nou şi pe care omul poate realiza o multitudine de efecte.

6.2.1. - Degomarea mătăsii naturale

Pregătirea mătăsii naturale are ca prim obiectiv îndepărtarea sericinei, obţinerea fibroinei în stare mai mult sau mai puţin pură. Odată cu sericina se îndepărtează şi alţi însoţitori ai fibroinei, ca cerurile şi pigmenţii naturali.

De asemeni, se îndepărtează şi substanţele- de obicei uleiurile vegetale sau minerale - folosite în operaţiile de uleiere, pre-

Scanned with OKEN Scanner

mergătoare operaţiilor mecanice de răsucire şi ţesere.

In abordarea acestei probleme, trebiue avute în vedere următoarele aspecte:

- îndepărtarea sericinei prin hidrolizarea şi dispersarea produselor de hidroliză

- păstrarea integrităţii fibroinei în condiţiile necesare realizării obiectivului urmărit;

- stabilitatea (aspectul) suprafeţei, sau evitarea oricărei degradări a acesteia;

- valorificarea aspectului specific.

Nu întotdeauna se urmăreşte o degomare completă. Astfel, la mătasea „ecru"se îndepărtează numai 2-5% din totalul de 22--30% sericină(din greutatea fibrei întregi), la mătasea „suplă", numai 8-12%.

Degomarea se bazează pe dispersarea sericinei în apă fierbinte şi în soluţii diluate de acizi şi alcalii, deci în lichide hidrolizante.

Aceste îndepărtări pot fi consecinţa unei simple dizolvări, sau a unei transformări complexe.

Pentru a determina care fenomen este predominant, trebuie să se măsoare gradul de degradare a substanţelor proteice, prin analize cromatografice.

Realizîndu-se degomări, în condiţii identice de pH şi durată, la temperaturi de 100, 120, 130, 140, 150°C, prin măsurarea gradului de degradare a sericinei, s-au obţinut următoarele rezultate:

Tabelul 6.2.

Temperatura (°C)	Sericină degradată (%)
100	70
110	48
120	18
130	5 - 7
140	72
150	93

Această progresie paradoxală a acestei distrugeri a sericinei, poate fi o consecinţă a diferenţelor de structură ale straturilor succesive de sericină, la care corespund sensibili-

tăţi difite la hidroliză, straturile interne fiind mai sensibile de cît cele interne.

La 100° degradarea afectează straturile externe, între 100-120°C ea atinge straturile mai profunde, caz în care hidroliza acestora este mai dificilă şi produsele dispersate se degradează mai puţin. De la 130°C hidroliza cuprinde straturile cele mai profunde, a căror hidroliză este cea mai dificilă şi este accelerată printr-o temperatură suficient de ridicată (140 - 150°C).

Din aceste analize se poate considera că degomarea nu este efectul unei simple dizolvări a sericinei, ci rezultatul unei degradări hidrolitice a acesteia.

6.2.1. - Influenţa parametrilor în degomare

Degradarea sericinei în mediu apos este influenţată de următorii factori:

- Reacţia mediului

Pentru procedeele de degomare se poate considera ca bază de explicare a mecanismului îndepărtării sericinei, în funcţie de pH-ul iniţial al mediului utilizat, diagrama următoare:

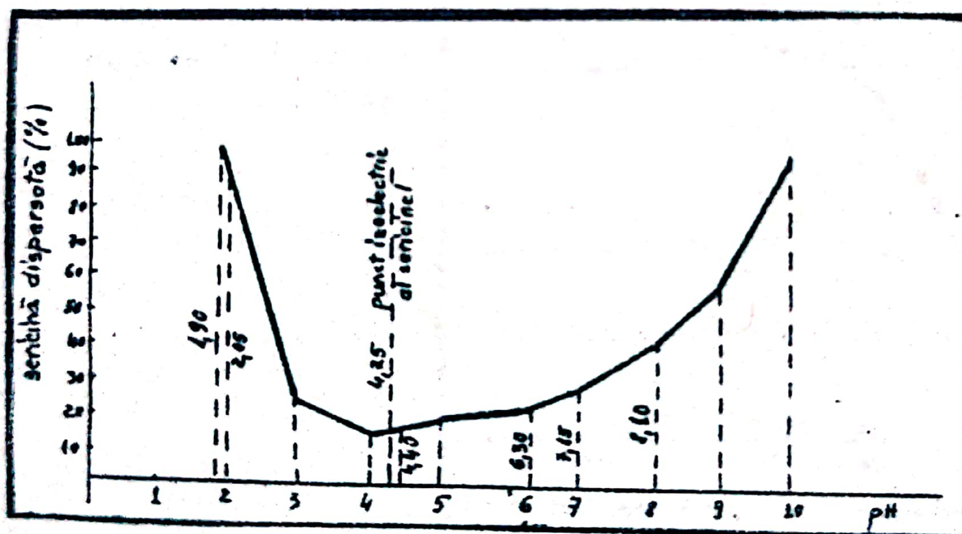


Fig.6.3

Din grafic rezultă că îndepărtarea sericinei este maximă în două regiuni de pH şi anume, la pH mai mare ca 9 şi mai mic ca 2,5, întru cît la pH 4,3 (punctul izoelectric al fibroinei), pierderile sînt minime.

Dispersarea sericinei în mediu acid s-a determinat în funcţie de concentraţie, durată şi temperatură, găsindu-se că ea este o funcţie directă de concentraţie, durată şi temperatură

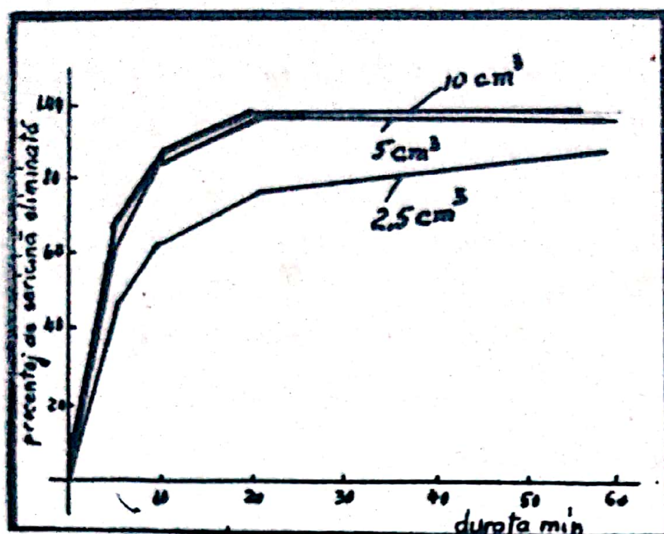


Fig.6.4 - Influenţa duratei asupra degomării în mediu acid. Temperatura - 110°C

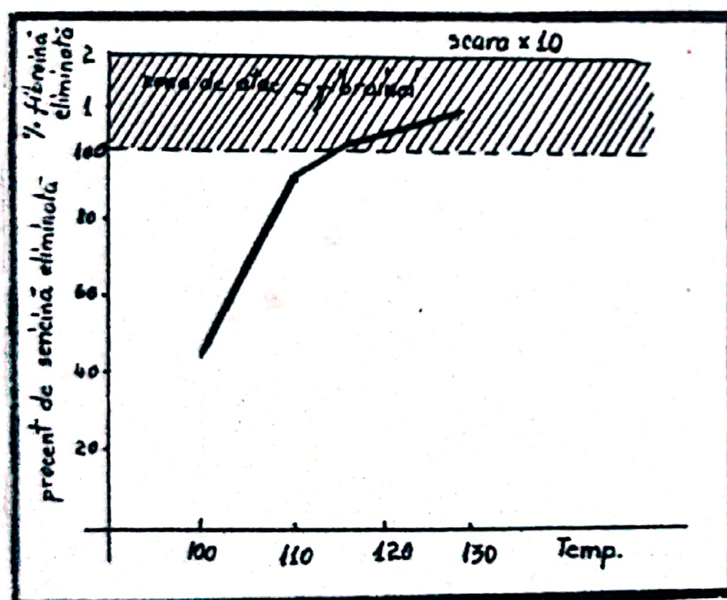


Fig. 6.5 - Influenţa temperaturii asupra degomării.

Experienţele au ilustrat că la temperatura de 100°C, pentru concentraţii ce nu depăşesc 30 ml/l, la o durată de 60 minute, limita de agresivitate a fibroinei nu este atinsă. In schimb, la temperaturi de 120°C, această limită apare, chiar la o concentraţie de 2,5 ml/l , la durate de 5 minute.

Degradarea sericinei în mediu acid progresează lent, sub efectul unei creşteri a duratei de contact.

Scanned with OKEN Scanner

In funcţie de concentraţia de acid, menţinîndu-se constantă temperatura (98°C) şi temperatura, de 30 min, s-a obţinut următoarea serie de rezultate:

Tabelul 6.3 - Degradarea sericinei, în funcţie de concentraţia acidului

Concentraţia H_3PO_4 (%)	Sericină degradată (%)
2,5	28
5	31
10	39
20	46

Creşterea degradării sericinei dispersate în funcţie de concentraţia în acid este foarte regulată, dar lentă, ceea ce este în concordanţă cu constatările stabilite pentru creşterea intensităţii degomării.

Comparîndu-se aceste rezultate cu cele obţinute în mediu neutru se poate constata că diferenţa de sensibilitate a diferitelor straturi de sericină la hidroliză, nu se manifestă în mediu acid. Acţiunea hidrolizantă a soluţiilor acide la concentraţiile studiate, este suficient de intensă, pentru a anula aceste diferenţe.

- Pentru degomarea în mediu alcalin, trebuie considerate două cazuri:

- mediul este format din soluţia apoasă a unei sări bazice;

- mediul este format din soluţie de săpun, a cărei alcalinitate este reglată de adaosul unei sări bazice.

In cazul utilizării soluţiilor de carbonat de sodiu, s-a constatat o dependenţă directă între intensitatea degomării şi concentraţie, durată şi temperatura băii, conform diagramelor 6.6, 6.7, 6.8.

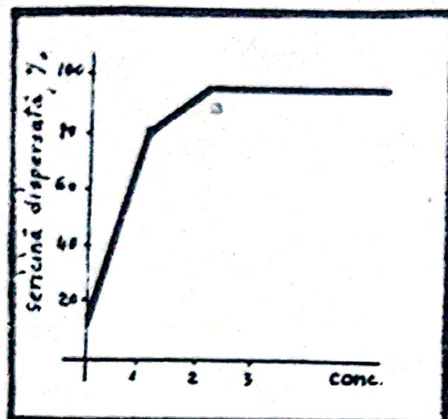


Fig. 6.6 - Indepărtarea sericinei, în funcţie de concentraţia de carbonat de sodiu
durata - 5 minute;
temperatura - 98°C.

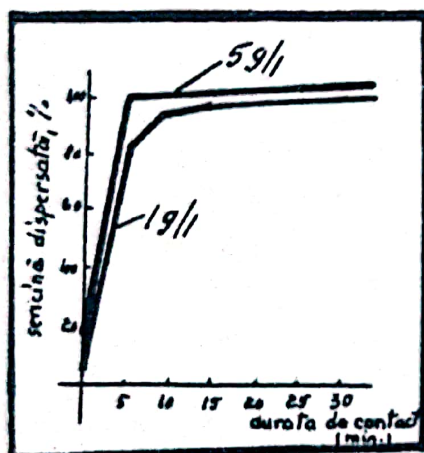


Fig. 6.7 - Indepărtarea sericinei, la durate diferite

1 - 5 g/l Na_2CO_3
2 - 10 g/l Na_2CO_3

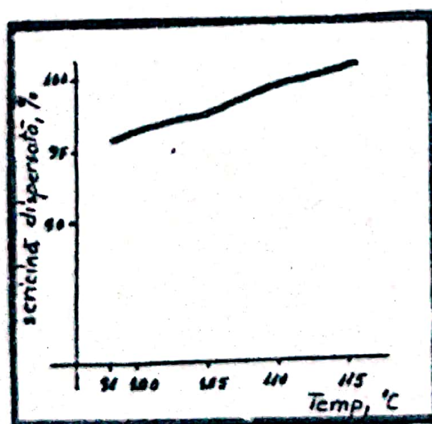


Fig. 6.8 - Indepărtarea sericinei, în funcţie de temperatură.
concentraţia - 1 g/l Na_2CO_3
durata - 15 minute.

Scanned with OKEN Scanner

La 98°C, o concentraţie de 5 g/l de Na_2CO_3 este suficien e ntă, pentru ca degomarea sericinei să apară după 15 minute de de tratare. La 110°C se poate coborî concentraţia soluţiei de carbonat de sodiu la 1 g/l, pentru ca începutul degradării sericinei să se manifeste tot după 15 minute.

Deci, alcalinitatea băii de degomare este un factor important în intensificarea procesului de degomare.

Intr-o serie de experimentări, cu folosirea de concentraţii crescînde de carbonat de sodiu, în care s-au menţinut constante temperatura şi durata, rezultatele, care reflectă intensitatea degomării, sînt ilustrate prin următoarele date:

La concentraţie de 2,5% Na_2CO_3..........85% sericină degradată

La concentraţie de 5% Na_2CO_3 - 86% sericină degradată

La o concentraţie de 10% Na_2CO_3 - 97% sericină degradată.

Se remarcă că la aceiaşi concentraţie, degradarea sericinei este considerabil mai mare, de cît în mediu acid. Dar dacă această putere de degradare a sericinei reflectă o influenţă favorabilă asupra intensităţii degomării, ea explică şi riscurile pe care le prezintă atacul alcalin asupra fibroinei.

- In cazul folosirii băilor alcaline de săpun, s-au obţinut următoarele dependenţe:

Tabelul 6.4 - Intensitatea degomării în funcţie de concentraţia soluţiei de săpun.

Durată (min.)	conc. 2,5%; pH-8,85 pierderi de greut. fibră (%)		conc. 5%; pH-9,85 pierderi de greut. fibră (%)		conc. 10%, pH-9,93 pierderi de greut. fibră (%)	
	fibră (%)	sericină (%)	fibră (%)	sericină (%)	fibră (%)	sericină (%)
5	16,4	63	18	70	23,4	95
10	20,6	81	23	90	24,7	97
15	24	94	24,6	96	25	98
20	24,6	96,5	24,7	97	25,2	99

In procesul de degomare săpunul joacă rol de substanţă alcalină şi agent hidrolizant (o soluţie de 10% săpun, are un pH - 10)

Intensitatea degomării în funcţie de pH-ul soluţiei de săpun, este ilustrată prin datele tabelului 6.5

Tabelul 6.5

Durata (min)	pH - 9,90		pH - 11		pH - 11,5	
	Pierderi în greut		Pierderi în greut.		Pierderi în greut.	
	Fibră (%)	Sericină (%)	Fibră (%)	Sericină (%)	Fibră (%)	Sericină (%)
1	11,5	45	15,8	62	24,6	96,5
3	23,8	90	24,6	97	25,5	100
5	24,6	95	25,5	100	25,5	100
10	24,7	97	25,7	101	26,2	100

Datele ilustrează faptul că odată cu creşterea pH-ului soluţiilor de săpun, se accelerează considerabil viteza degomării, dar această creştere trebuie controlată foarte riguros, pentru a nu se depăşi pragul de agresivitate faţă de fibroină.

Creşterea temperaturii băilor de săpun şi în special peste 100°C, accelerează în mare măsură viteza degomării:

Tabelul 6.6.

Temperatura (°C)	Durata - 25 minute		Durata - 5 minute	
	Pierderi în greutate		Pierderi în greutate	
	fibră(%)	sericină (%)	fibră (%)	sericină (%)
98	18	71	24,6	95
110	24,5	96	25,5	100
120	25	98	25,5	100

In practică, soluţiile acide sînt rar folosite. Mediul puternic acid, necesar degomării influenţează negativ rezistenţa fibroinei.

Pe de altă parte, soluţiile acide nu au capacitatea de emulsionare necesară pentru îndepărtarea cerurilor proprii şi uleiurilor din preparaţie.

Soluţii acide pot fi totuşi folosite pentru degomări parţiale (mătasea „souple"). S-au propus şi degomări în două trepte:

tratarea în prima etapă cu soluţii acide, realizîndu-se o degomare incompletă dar fără pericol faţă de fibroină şi tratarea în etapa a doua, cu băi de săpun, pentru completarea degomării.

Zona de pH cea mai favorabilă, rămîne 9,5 - 10,5, realizată cu soluţii de săpun, cu, eventual un mic adaos de carbonat de sodiu.

Totuşi, degradarea sericinei şi solubilizarea ei, determină variaţiile pH-ului iniţial al soluţiilor utilizate pentru degomare. Urmărindu-se aceste variaţii, funcţie de pH-ul iniţial al băilor de tratare, s-a realizat diagrama 6.9.

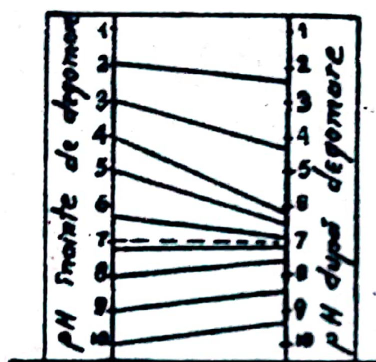


Fig. 6.9 - Variaţia pH-ului băilor de degomare.

- Influenţa temperaturii

Degomarea este puternic influenţată de temperatură. In băile de săpun, obişnuit folosite, degomarea este minimă la temperaturi sub 82°C; efectul ei creşte substanţial cu ridicarea temperaturii peste această valoare şi este considerat maxim la temperaturi de 95-98°C.

Temperatura maximă impusă în degomare, inferioară celei de fierbere, se respectă, pentru evitarea apariţiei pelozităţii, datorită barbotării ce se produce la fierbere.
Se poate afirma că plafonul de temperatură nu decurge din pericolul temperaturii ca atare (o temperatură mai mare ar permite scurtarea duratei procesului), ci de acţiunea mecanică a bulelor de vapori de apă, care lovesc suprafaţa firului.

Acestea se reflectă şi în faptul că se pot folosi procedee de degomare în mediu neutru, la temperaturi peste 100°C, în aparate speciale, în care nu se produce barbotarea.

Diagrama 6.10 reprezintă efectele temperaturii în procesul de degomare a firelor de mătase naturală, la două va-

lori de pH (6,36 şi 7,30) şi la aceiaşi durată (30 min.)

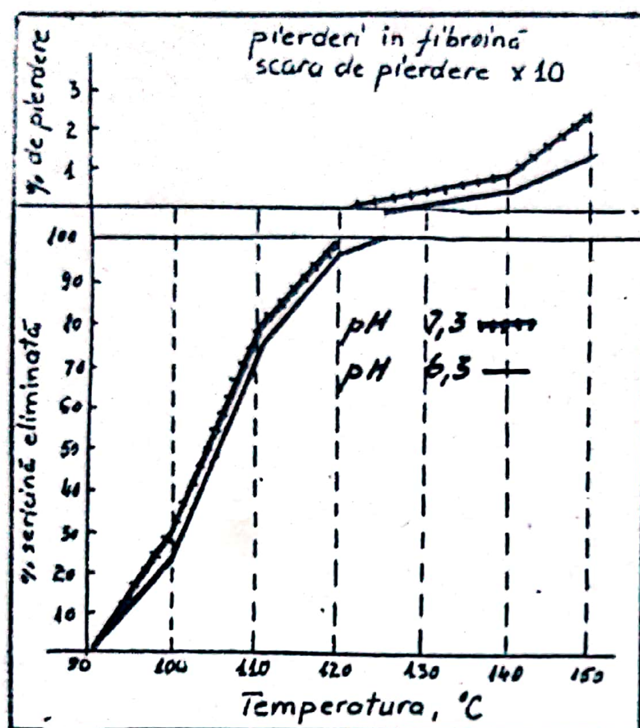


Fig. 6.10

Se observă că practic se pot obţine degomări în apă „neutră", supraîncălzită, la temperaturi între 120 - 125°C. Diagrama indică şi pragul la care începe degradarea fibroinei, (120°C).

Tot legat de factorul temperatură şi orientarea tehnologiilor moderne spre evitarea fierberii (cu barbotare), este de menţionat evitarea fierberii prin procedeele care folosesc enzimele proteolitice, la temperaturi de 60-70°C, şi care constituie astăzi obiect de studiu cu rezultate interesante.

- Influenţa duratei. Durata degomării variază cu compoziţia băii de degomare şi cu temperatura. Diagramele 6.11, 6.12 şi 6.13 reprezintă influenţa duratei asupra degomării, în interdependenţă cu factorii concentraţie şi temperatură.

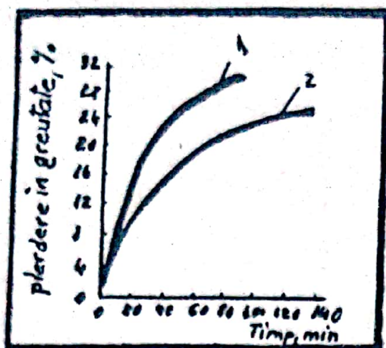


Fig. 6.11 - Influența duratei și temperaturii, în degomare.

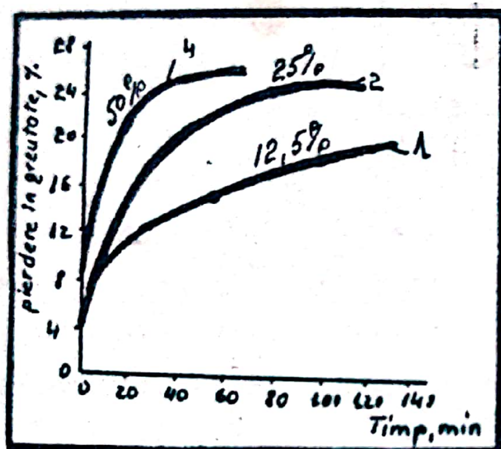


Fig. 6.12 - Influența duratei și concentrației, în degomare.

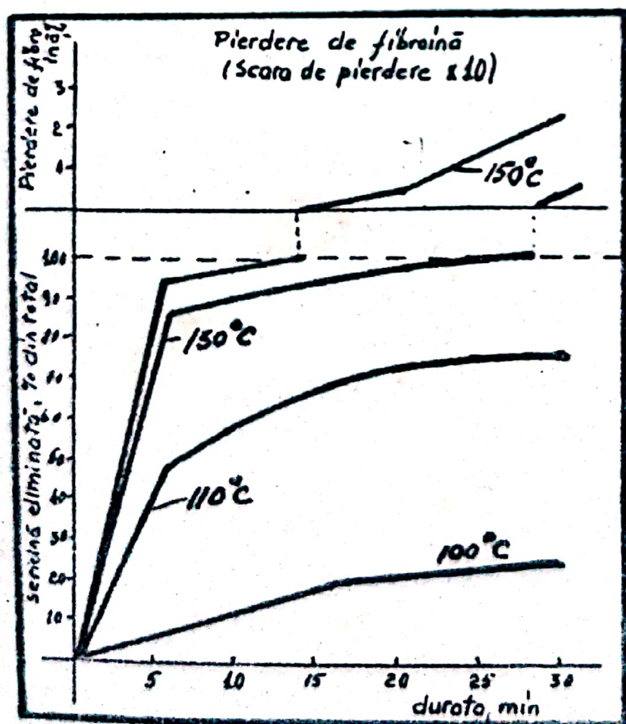


Fig. 6.13 - Influența duratei în degomarea la teperaturi mai mari ca 100°C.

Scanned with OKEN Scanner

Dispersarea sericinei în funcţie de durată, în cazul apei pure (pH - 7,30) este reprezentată şi de diagrama 6.14.

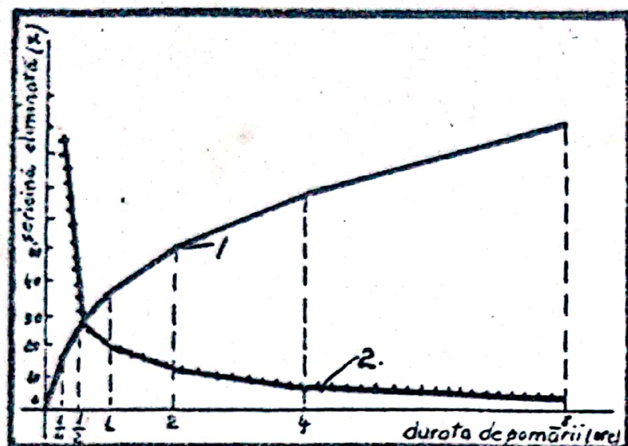


Fig. 6.14 - Influenţa duratei asupra degomării, la temperatura de 100°C
1 - Diagrama degomării în funcţie de durată
2 - Diagrama variaţiei vitezei maxime de degomare, funcţie de durată.

- Influenta apei. S -a dovedit că în prezenţa sărurilor de calciu şi magneziu(0,2 N la 80°), se poate produce o degradare simţitoare a fibroinei, reflectată în scăderea viscozităţii soluţiei cupro-amoniacale:

	Fără sare	NaCl	Na_2SO_4	KCl	KI	$CaCl_2$	$BaCl_2$
Viscozitate (cP)	6,7	5,8	6,1	4,8	5	3	3

In general, destrucţia fibroinei este o funcţie de concentraţia totală de electroliţi din soluţia de tratare, ca şi de natura acestora.

6.2.1.2 - Agenţii de degomare

După cum s-a arătat mai sus, cel mai folosit agent de degomare este săpunul.

- Pentru degomare, în sensul îndepărtării sericinei, săpunul nu acţionează de cît prin alcalinitatea sa, rezultată în urma hidrolizei în mediu apos.
Chiar numai sub acest aspect, săpunul este superior substanţelor bazice. La tratarea mătăsii naturale cu o soluţie de hidroxid de sodiu sau de carbonat alcalin, se constată o scădere rapidă a pH-ului iniţial. Acest lucru se constată prin combinarea sericinei, respectiv, produsele ei de hidroliză (aminoacizi), cu alcaliile.

Scăderea pH-ului sub 9 micşorează însă, acţiunea băii de degomare. Soluţia de săpun, în concentraţie corespunzătoare, este o soluţie tampon. Pe măsură ce alcalinitatea dată de ea, prin hidroliză, este consumată de sericină, excesul de săpun eliberează noi cantităţi de alcalii. La concentraţii suficiente de săpun, variaţia pH-ului iniţial, stabilit de exemplu la 10, nu scade sub 9 la finele degomării.

Folosirea unor soluţii tampon din amestecuri de carbonat de sodiu şi bisulfit de sodiu, cu pH suficient de stabil, este inferioară folosirii săpunului care prezintă şi însuşiri tensioactve necesare îndepărtării şi altor impurităţi (ceruri, uleiuri de preparaţie).

- Insuşirile tensioactive ale săpunului contribuie şi la menţinerea în suspensie a sericinei şi cerurilor îndepărtate, împiedicînd redepunerea lor pe fibră.

- Pe de altă parte, folosirea soluţiilor de săpun, mai prezintă un aspect important: Mătasea degomată în băi de săpun prezintă un tuşeu moale, suplu şi plăcut, în timp ce mătasea degomată în soluţii de alcalii, este aspră şi lipsită de supleţe. Aceasta se explică prin afinitatea fibroinei pentru aşa numitele săpunuri acide, rezultate din hidroliza săpunului. Combinarea acestor săpunuri cu grupele aminice ale fibroinei conferă mătăsii naturale, însuşirile arătate.

Pentru înţelegerea mecanismului degomării, trebuie menţionat că detergenţii sintetici, de exemplu, sulfaţii de alchil, care dau soluţii apoase neutre, nu degomează mătasea, dacă nu se adaugă în soluţii şi substanţe alcaline.

Deci, în degomare, săpunul acţionează în primul rînd, prin alcalinitatea soluţiilor sale.

Soluţiile de săpun folosite la degomare au concentraţii de 10 - 20 g/l, ceea ce, la un raport de flotă de 1:30, corespunde unui consum specific de 30-60% din greutatea mătăsii naturale. pH-ul unei soluţii de 10 g/l săpun este de 10.

In ceea ce priveşte calitatea săpunului, se recomandă folosirea săpunurilor cu punct de tulbureală mic (cu titlul amestecului de acizi graşi care stau la baza săpunului, mic).

Din acest punct de vedere sînt corespunzătoare săpunurile pe bază de acid oleic.

Alegerea săpunurilor cu punct de tulbureală mic este necesară

şi din punctul de vedere al spălării finale, care este avantajată în acest fel. Procesul de degomare, nefiind - în ceea ce privește sericina - un proces de detergență, nu este sensibil influențat de faptul că însușirile detergente ale acestor săpunuri, scad cu temperatura.

Pentru degomare se folosește un săpun de oleină, lipsit de alcalii libere (maxim 0,05% NaOH). El se dizolvă ușor și nu gelatinizează în concentrații mari, la temperatură joasă, deci nu lipește firele fine de mătase naturală și se îndepărtează ușor prin clătire.

S-a dovedit că un adaos de alcalii în baia de degomare îmbunătățește efectul săpunului.

6.2.1.3 - Degomarea fermentativă

Procedeul se bazează pe folosirea enzimelor proteolitice ca papaina, tripsina, pepsina.
Nu este recomandabilă o degomare completă cu enzime, deoarece se produce și degradarea fibroinei. Este practicabilă degomarea incompletă cu enzime, urmată de o tratare în soluție de săpun.

Metoda se aplică la țesături mixte dim mătase naturală și acetat, sau lînă, care nu pot fi supuse unui tratament alcalin, de degomare.

6.2.2 - Albirea mătăsii naturale

Coloranții mătăsii naturale crude se găsesc în sericină. O degomare riguroasă ar trebui să dea un material suficient de alb. Totuși, fie din cauza degomării necomplete, fie din cauza adsorbției pigmentului colorat de către fibroină, mătasea degomată prezintă o colorație galben-verzuie.

Pentru albirea mătăsii naturale se folosesc metode reductive și metode oxidative.

- Albirea cu bioxid de sulf se folosește în unele cazuri, la fire.
Albul obținut este satisfăcător, dar nu este stabil.

- Albirea cu sulfiți sau bisulfiți este rar folosită la mătasea naturală.

- Albirea cu apă oxigenată este cea mai folosită metodă de albire.
In principiu, mecanismul de albire este același, ca la lînă.
Ținînd seama de sensibilitatea la alcalii și oxidanți a mătăsii

naturale, temperatura de tratare nu trebuie să depăşească 70-75°C, în schimb concentraţiile de apă oxigenată sînt mai mari. Se folosesc soluţii cu pH între 8,5 şi 9,5, alcalinizarea realizînd-se cu hidroxid de sodiu şi silicat de sodiu ca stabilizator.

Considerînd temperatura redusă şi alcalinitatea moderată, concentraţia de apă oxigenată nu scade esenţial.
Astfel, pentru o catifea de mătase naturală tratată patru ore la 75°C, concentraţia iniţială de 2 g/l, oxigen activ a scăzut numai la 1,6 g/l. De aceia, este raţional de a se folosi băile de apă oxigenată la mai multe cicluri de albire, prin reconcentrare.
Pentru mătasea naturală Tussah, concentraţia de apă oxigenată trebuie mărită pînă la 4 g/l oxigen activ.

Alte metode de albire a mătăsii naturale:

- Se mai pot folosi pentru albirea mătăsii naturale alte substanţe oxidante ca perboratul de sodiu sau permanganat de potasiu.

Pentru albirea mătăsii naturale care mai conţine sericină, se mai folosesc uneori, azotit de sodiu sau acid nitrozilsulfuric. Procedeele sînt greu de condus şi nu dau întotdeauna rezultate satisfăcătoare.

6.2.3 - Ingreunarea mătăsii naturale

Prin degomare, mătasea naturală pierde 25-30% din greutatea ei iniţială, ceea ce se reflectă apoi în drapajul înrăutăţit al materialului.

Pierderile în greutate şi de volum suferite de mătasea naturală prin degomare, pot fi compensate prin tratarea materialului cu soluţii de săruri, care sînt adsorbite şi fixate de fibră, nefiind îndepărtate prin tratamentele ulterioare de vopsire spălare, etc.

In mod obişnuit, îngreunarea mătăsii nu se opreşte la compensarea pierderii de degomare - îngreunare denumită în tehnologie „al pari"- dese ori, cantitatea de substanţă de îngreunare înglobată în material, depăşind cu mult pierderea de degomare - îngreunare „peste pari".
O creştere exagerată însă, a procentului de îngreunare, scade rezistenţa şi alungirea firului de mătase naturală, precum şi a luciului. Din aceste motive se obişnueşte să nu se depăşească

100% sau maxim 150% din greutatea inițială.

Prin îngreunare, mătasea naturală crește în greutate, dar și în volum, îmbunătățindu-se așa numita însușire de „drapare".

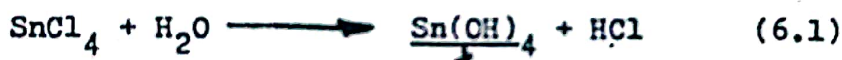
Pentru îngreunarea mătăsii naturale se pot folosi diferite săruri minerale, cele mai folosite, fiind sărurile de staniu. Se mai practică - pe scară mai redusă - și o îngreunare mixtă, cu substanțe tanante și săruri metalice (de fier, de staniu), dar numai pentru țesăturile care se vopsesc în culori închise.

Condițiile și mecanismul îngreunării cu staniu, au format obiectul unor studii amănunțite.

O schemă de orientare a procesului tehnologic este următoarea:

- Tratarea mătăsii naturale într-o baie care conține clorură stanică, de concentrație 11-16% (exprimată în staniu). Temperatura băii este de 15-18°C, temperaturi mai mari, fiind periculoase pentru fibră, iar mai mici, provocînd inegalități și cristalizarea sării stanice.

Fibroina adsoarbe tetraclorura stanică, iar în fibra umflată are loc hidroliza, după schema:

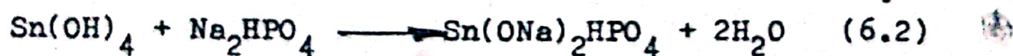


$$SnCl_4 + H_2O \longrightarrow \underset{\downarrow}{\underline{Sn(OH)_4}} + HCl \qquad (6.1)$$

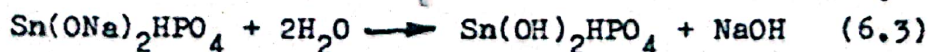
Acidul clorhidric este legat de fibroină ca orice acid mineral, iar hidroxidul stanic se precipită ca un gel în interiorul fibrei, fiind absorbit de acesta. Aciditatea soluției trebuie menținută, pe cît posibil mică, corectarea făcîndu-se prin adăugare de amoniac.

Dacă reacția de hidroliză nu este completă, în baia de clorură stanică, ea continuă în baia următoare, de spălare, în care o parte din acidul clorhidric este cedat de fibră.

- Tratarea cu o soluție de fosfat disodic, concentrație 110-150 g/l, la temperatura de 50-60°C, cînd are loc reacția:



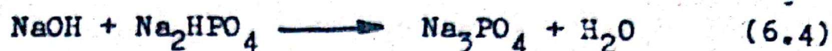
$$Sn(OH)_4 + Na_2HPO_4 \longrightarrow Sn(ONa)_2HPO_4 + 2H_2O \qquad (6.2)$$



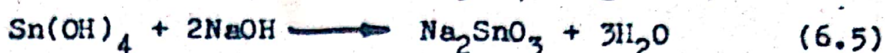
$$Sn(ONa)_2HPO_4 + 2H_2O \longrightarrow Sn(OH)_2HPO_4 + NaOH \qquad (6.3)$$

Hidroxidul de sodiu format reacționează cu fosfatul disodic în exces, iar hidroxidul stanic în prezența hidroxidului de sodiu, trece în stanat de sodiu, conform reacțiilor:

Scanned with OKEN Scanner



$$NaOH + Na_2HPO_4 \longrightarrow Na_3PO_4 + H_2O \qquad (6.4)$$

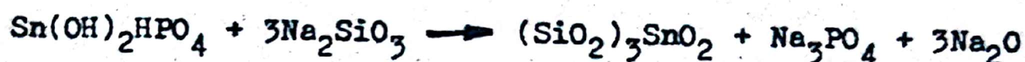


$$Sn(OH)_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SnO_3 + 3H_2O \qquad (6.5)$$

Aplicarea acestei „fosfatări" este insolubilizarea hidroxidului stanic. .

Considerînd că tratamentul cu tetraclorură stanică se repetă de cîteva ori (otratare este numită un „pas"), fosfatarea este neesară pentru evitarea dizolvării hidroxidului stanic, în baia acidă de tetraclorură stanică.

- După efectuarea numărului dorit de tratamente (pasuri), cu tetraclorură stanică şi fosfat disodic - funcţie de amploarea îngreunării dorite - urmează tratarea cu o soluţie de silicat de sodiu (3-5%), în care are loc reacţia:



$$Sn(OH)_2HPO_4 + 3Na_2SiO_3 \longrightarrow (SiO_2)_3SnO_2 + Na_3PO_4 + 3Na_2O$$

Acidul fosforic este eliminat din structura compusului final, care rămîne fixat pe fibră.

In ceea ce priveşte amploarea îngreunării, eá trebuie limitată, ţinînd seama de influenţa negativă pe care o are cantitatea mare de săruri stanice asupra rezistenţei fibrei, conform figurii 6,15.

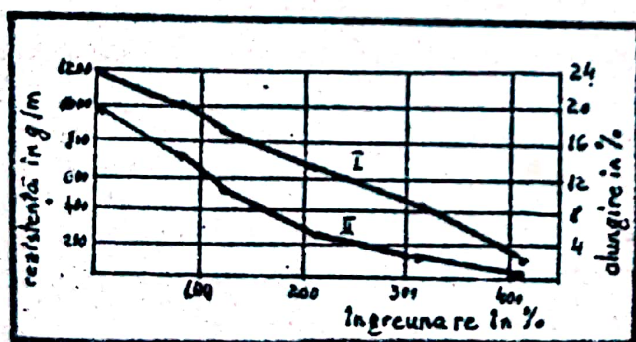


Fig. 6.15 - Indicii dinamometrici ai fibrei de mătase naturale, după procesul de îngreunare.
I - rezistenţa la rupere
II - alungirea.

Se remarcă din aceste diagrame că indicii dinamometrici ai fibrei de mătase naturală, scad progresiv, cu creşterea procentului de îngreunare.

Si degradarea fotochimică a mătăsii naturale este puternic accelerată de prezenţa sărurilor metalice.

Se consideră că o îngreunare„peste pari"de 30%, nu este nocivă pentru fibră.

Se mai pot folosi pentru îngreunarea mătăsii naturale şi acetatul de zinc, aluminatul de bariu, săruri de plumb, zirconiu.

Capitolul 7 - PREGATIREA MATERIALELOR DIN FIBRE ARTIFICIALE

Obiectivele pregătirii acestor ţesături diferă într-o anumită măsură de acelea ale pregătirii ţesăturilor de bumbac. Impurităţile naturale, specifice bumbacului, nu există la aceste fibre.

Este neesară însă curăţirea de substanţe folosite în filatura fibrelor artificiale, aşa numitele substanţe de avivare, precum şi de cele folosite la încleiere, în preparaţia ţesătoriei.

La acestea se mai adaugă şi coloranţii folosiţi pentru marcarea firelor în special celor de crep, precum şi eventualele pete de ulei de pe maşină.

Tehnologia pregătirii ţesăturilor din fibre artificiale este determinată şi de natura firelor, deosebindu-se tehnologia de pregătire a materialelor de mătase artificiale (fire formate din filamente) de aceia a ţesăturilor din celofibră (fire obţinute din filatura mecanică).

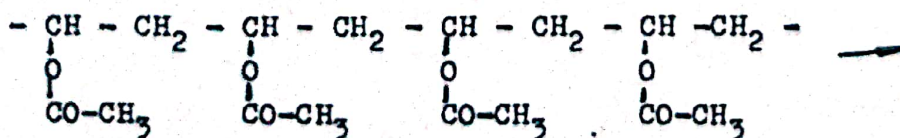
7.1. - Tehnologia pregătirii ţesăturilor de mătase

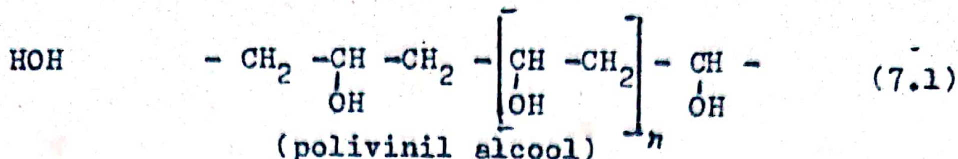
7.1.1 -Descleierea mătăsii artificiale. Indepărtarea agentului de încleiere aplicat urzelilor în preparaţia ţesătoriei este o operaţie cu efect hotărîtor asupra desfăşurării corecte a întregului proces de finisare.

Dacă de la început, la încleierea urzelilor se întrebuinţează produse perfect solubile în apă (utilizate pe scară din ce în ce mai largă în întreprinderile moderne) se asigură eliminarea a doi factori de nesiguranţă din procesul de descleiere. Se elimină descleierea enzimatică (dificilă şi cu volum mare de timp) şi folosirea grăsimilor şi cerurilor insolubile în apă şi hidrofobe.

După specificul producţiei, pentru ţesăturile de viscoză, agenţii de încleiere pot fi: uleiul de in, sau substanţe peliculogene solubile, de exemplu cleiul sau polivinil alcoolul.

-Polivinilalcoolii sînt substanţe macromoleculare, cu însuşiri peliculogene, obţinuţi prin hidroliza poliacetatului de vinil:





Hidroliza poate fi totală sau parţială. In comerţ, produsele oferite ca agenţi de încleiere, au de asemenea grade diferite de hidrolizare. Se consideră hidroliza totală, dacă poliacetatul de vinil rămîne în proporţia de 0-3%. Produsele parţial hidrolizate mai conţin 11-20% poliacetat de vinil.

Deşi alcoolii polivinilici sînt solubili în apă - spre deosebire de amidon - totuşi îndepărtarea lor de pe material implică unele adaptări.

Factorii importanţi care influenţează capacitatea de îndepărtare a gelului format în primul stadiu al solvirii şi viteza de solvire, relativ mică.

Pe de altă parte, substanţele peliculogene oferite în comerţ pot avea grade medii de polimerizare diferite. In funcţie de gradul de polimerizare variază însuşirile soluţiei de aplicare şi ale peliculei rezultate. La pelicula formată, rezistenţa la rupere, la sfîşiere, flexibilitatea şi alungirea cresc cu creşterea gradului mediu de polimerizare.

Cele două aspecte menţionate, gradul de hidroliză şi gradul mediu de polimerizare, influenţează cumulat şi solubilitatea produsului Solubilitatea descreşte cu creşterea gradului mediu de polimerizare şi cu gradul de hidroliză. Astfel, un polivinilalcool complet hidrolizat este insolubil în apă rece, dar solubil în apă fierbinte, în timp ce un polivinilalcool parţial solubilizat este solubil atît în apă fierbinte cît şi în apă rece.

Dacă considerăm şi gradul mediu de polimerizare reflectat în viscozitatea soluţiilor, rezultă:

- un polivinilalcool complet hidrolizat şi de mare viscozitate este relativ greu solubil;
- un polivinilalcool parţial hidrolizat şi de mică viscozitate este uşor solubil.

Cum însă, gradul mediu de polimerizare, respectiv viscozitatea, este determinanta principală a indicilor fizico-mecanici ai peliculei, trebuie să se recurgă la soluţii de compromis, între interesele ţesătorului şi ale finisorului.

Cu alte cuvinte, se pot alege substanţe polivinilalcoolice care să genereze pelicule cu indici fizico-mecanici satisfăcători şi care în acelaşi timp să nu provoace greutăţi la descleiere.

Pentru îndepărtarea peliculei de polivinilalcool de pe ţesătură, intervin factori ca: solubilitatea intrinsecă, viteză de solubilizare şi viscozitatea gelului solvatat. Aceasta din urmă se formează la umflarea peliculei, în timpul udării ţesăturii supusă descleierii, deci la începutul procesului de dizolvare şi viscozitatea sa constituie o frînă pentru descleiere. Si viteza de dizolvare, aşa cum rezultă din cercetarea acestui proces, este mică. De aceea şi descleierea ţesăturilor de viscoză, a căror fire au fost încleiate cu polivinilalcool este un proces care trebuie elaborat cu atenţie, pentru stabilirea parametrilor optimi din punct de vedere tehnologic şi economic.

Factorii tehnologici care influenţează procesul de descleiere sînt: temperatura băii de spălare, detergentul şi acţiunea mecanică.

Practic, descleierea implică trei stadii şi anume:

- umflarea peliculei cu formarea unui gel solvatat;
- dizolvarea propriuzisă şi
- dispersarea substanţei dizolvate.

Primul stadiu, umflarea, este favorizată de prezenţa unui agent de udare, fiind util şi un adaos de hidroxid de sodiu. Pentru solvatarea cît mai avansată a gelului este necesară o perioadă de depozitare într-un bazin, într-o pipă.
Foarte eficientă s-a dovedit şi aburirea materialului udat.

Pentru dizolvare şi dispersare trebuie să se ţină seama, în primul rînd, de natura polivinilalcoolului, care determină, temperatura de dizolvare. In general, temperatura de 80°C asigură descleierea, în cele mai multe cazuri.

Termenul de dispersare se referă la următorul aspect: polivinilalcoolul dizolvat are tendinţă de aglomerare şi redepunere pe material. Dispersarea este în general asigurată de acţiunea mecanică, la rîndul ei dependentă de utilaj, de temperatura soluţiei şi de cantitatea acesteia. In general se recomandă spălarea riguroasă cu cantităţi mari de apă curgătoare. Trebuie subliniat, că în special la polivinilalcoolii complet hidrolizaţi, spălarea este faza determinantă.

In cazul încleierilor care pe lîngă polivinilalcooli

conţin şi alţi agenţi de încleiere, de exemplu clei, sau adao-suri de substanţe grase sau higroscopice, acestea fiind incluse în pelicula polivinilalcoolică, sînt îndepărtate odată cu aceasta. Totuşi, în unele cazuri, în cantităţi mai mari de adaosuri, pot apare probleme de redepuneri. In acest sens, se recomandă eve eventuala folosire la descleiere a unor solvenţi. Si adaosul de hidroxid de sodiu este util, pentru saponificarea, cel puţin parţială, a grăsimilor.

- <u>Uleiul de in în emulsie</u> este încă folosit pe scară largă pentru încleierea firelor de urzeală .

Caracterul nesaturat al acizilor graşi din trigliceridele uleiului de in - acidul oleic. acidul linoleic şi acidul linolenic - conferă acestuia însuşirea de ulei sicativ.
Prin oxidare şi polimerizare se formează pelicule de linoxină care îmbracă firul.
Un film de linoxină corespunzător necesităţilor ţeserii şi în acelaşi timp cu o capacitate de umflare necesară îndepărtării lui ulterioare de pe ţesătură, se obţine din ulei de in fiert în prealabil, în care a avut loc deci o oxidare preliminară, cu formare de peroxizi.

Pe firul tratat cu soluţia,respectiv emulsia de ulei, polimerizarea peroxizilor - în timpul uscării - trebuie să se realizeze repede, pentru a se obţine produse cu capacitate de umflare bună, de aceea se adaugă uleiului, substanţe acceleratoare (sicative) ca: naftenaţi de plumb sau cobalt.

Trebuie însă considerat şi pericolul ce-l prezintă încleierea cu ulei de in, sub aspectul influenţei asupra fibrei. Se pot produce oxidări ale celulozei datorită substanţelor peroxidice, precum şi acţiuni hidrolitice, datorită formării unor fracţiuni acide din depolimerizarea linoxinei.

De regulă pentru descleierea acestor articole se folosesc băi de săpun neutral (5-10 g/l), cu adăugarea de carbonat de sodiu (3-5 g/l).
Pentru ţesăturile de acetat de celuloză, baia de descleiere conţine numai săpun, fără alcalii (săpun „neutral")
Pot fi folosiţi în băile de descleiere şi detergenţii sintetici ca alcooli graşi sulfataţi, produse de condensare ale acizilor graşi. In cazuri speciale - greutăţi în îndepărtarea linoxinei- se folosesc produse ce conţin, pe lîngă săpun şi solvenţi.

7.1.2 - Obţinerea ţesăturilor crep de mătase artificială

Tesăturile crep au în structura lor fire care au fost supuse în prealabil unei răsuciri (torsionări), de cel puţin 1400 ture/m. Tensiunile latente introduse în fir prin răsucire în momentul cînd ţesătura este udată, deci fibra umflată, tind să desrăsucească firul. Datorită faptului că acesta este fixat în structura ţesăturii, desrăsucirea nu se poate produce, efectul este o contractare relativ mare a firului (aproximativ 15% -20%) şi apariţia unui aspect grăunţos al firului, respectiv al ţesăturii.

Efectul de creponare depinde deci în primul rînd de răsucirea iniţială a firelor şi în al doilea rînd de capacitatea de umflare a fibrelor; aceasta, în sensul definirii de mai sus a efectelor crep.

Capacitatea mare de umflare a fibrelor de celuloză regenerată fac ca mătasea artificială din aceste fibre să fie foarte potrivită pentru obţinerea de ţesături crep.

Pentru ţesăturile crep, operaţiile de descleiere şi creponare se pot realiza simultan, fără a se omite însă, condiţiile necesare pentru atingerea fiecărui obiectiv în parte.

Pentru evitarea defectelor de creponare este necesar, în primul rînd, ca tratarea ţesăturii în baia de creponare (primul tratament ud) să fie realizată în stare lată.

Alţi factori care influenţează creponarea sînt compoziţia băilor şi temperatura.

De regulă, pentru creponarea ţesăturilor din viscoză se folosesc băile de descleiere, cu reglarea alcalinităţii acestora, funcţie de umflarea dorită (alcalinitatea mai mare măreşte umflarea fibrei, deci viteza de creponare).

Cu privire la temperatura băilor este recomandabil ca creponarea să fie făcută la 40-50°C, cu ridicarea treptată a temperaturii, pînă la 70-80°C, pentru ţesăturile de acetat şi pînă la fierbere, pentru cele din viscoză sau cupro.
Regimul de temperatură indicat pentru creponare, corespunde şi unei îndepărtări optime a agentulului de încleiere. O temperatură de creponare iniţială, mare, poate să „fixeze" o parte din agentul de încleiere, în sensul favorizării pătrunderii acestuia în fir şi a unei îndepărtări dificile.

Capitolul 8 - PREGATIREA MATERIALELOR DIN FIBRE SINTETICE

8.1 - Degresarea materialelor din fibre sintetice

Această operaţie de curăţire a materialelor sintetice are în principiu, următoarele obiective:

-eliminarea produşilor de încleiere solubili în apă, sau emulsionabili;

- eliminarea produselor de avivare, antistatizare, uleiere;

- eliminarea impurităţilor accidentale;

- eliminarea coloranţilor folosiţi pentru marcarea fibrelor

- creponarea ţesăturilor cu desene în relief;

- o parţială eliminare a diferenţelor de tensiune, survenite din filatură, preparaţie, ţesătorie sau tricotare. Agregatele de spălare, tipul de tratament, adaosul din baie, temperatură, durată, se aleg în funcţie de tipul de fibră, de articol, de destinaţie.

Spălarea materialelor din fibre poliamidice şi poliesterice se realizează de obicei cu detergenţi anionactivi sau neionogeni, în concentraţie de 3-6 g/l.Eventual, detergentul folosit în spălare conţine şi un solvent organic, acest lucru fiind util în cazul materialelor puternic uleiate. Pe lîngă detergent se adaugă în baie 2-3 g/l carbonat de sodiu.

Pentru materialele din fibre poliacrilo nitrilice, trebuie avut în vedere clasa de coloranţi cu care urmează să se realizeze vopsirea. In cazul vopsirii cu coloranţi bazici se evită adaosul de carbonat de sodiu la spălare, deoarece alcaliile se fixează pe fibră, fiind greu de îndepărtat iar apoi pot provoca precipitări de colorant.
Pentru aceste fibre se preferă detergenţi neionogeni.

Temperatura de spălare este de 50-60°C, evitîndu-se temperaturi mai mari, care ar putea provoca contractările neuniforme ale materialelor.

8.2 - Fixarea materialelor din fibre sintetice

Tratamentele termice cu aer cald sau cu abur în amestec cu aer, aplicate la fixarea materialelor din fibre sintetice, au ca obiectiv schimbarea unora sau mai multora din caracteristicile produsului finit (fire, ţesături, tricoturi): structura, forma, dimensiunile, proprietăţile mecanice. O consecinţă importantă a tratamentelor de fixare este şi modificarea proprietăţilor tinctoriale ale materialului textil.

-In operaţiile mecanice de transformare a fibrelor în ţesături şi tricoturi, caracteristicile produsului sînt determinate pentru un tip de fibră dat, de parametrii procesului de prelucrare mecanică.

Fibrele sînt forţate să ia o formă care diferă de cea iniţială. Se creiază tensiuni şi fibrele capătă poziţii care corespund cu un echilibru de forţe; la rîndul lui acest echilibru de forţe controlează structura rezultată. Proprietăţile produsului vor fi deci determinate şi de acest echilibru.
Din punct de vedere fizic, echilibrul este o poziţie de energie minimă, mai exact, un sistem oarecare (de exemplu un ansamblu de fibre dintr-un produs textil), care îşi schimbă forma, numai dacă schimbarea duce la descreşterea energiei.

Impiedicări macrosterice şi rezistenţe de fricţiune, pot fi învinse, de acţiunile mecanice exercitate asupra ţesăturii. Fibrele se pot mişca şi astfel structura ţesăturii, de echilibru, poate fi deranjată. De aceea ţesătura crudă nu este utilizată ca atare.

- Prelucrările chimice la care sînt supuse în continuare produsele textile (spălarea, vopsirea, albirea, etc), care sînt însoţite şi de acţiuni mecanice, modifică şi ele echilibrul forţelor caracteristice produsului.

Tratamentele chimice pot să producă în principiu, modificarea a trei factori, care sintetizează proprietăţile produsului şi sînt corelaţi cu schimbările fibrei:

- forma relaxată şi dimensiunile fibrelor;
- proprietăţile mecanice;
- proprietăţile fricţionale şi de suprafaţă ale fibrelor.

Reluînd aspectul referitor la poziţia şi forma ocupată de fibre în fire şi ţesături, se poate aprecia că fixarea unui

material textil este legată de formele de echilibru pe care a-cestea le pot căpăta.

In practică, noţiunea este folosită pentru stabilizarea unei structuri într-o formă particulară.

Se pot deosebi două cazuri importante de fixări:

- intenţionate, fixarea industrială şi călcarea casnică;
- neintenţionate (supratensionări în timpul prelucrării răsuciri, increţiri, şifonări, etc)

Din alt punct de vedere se pot deosebi următoarele tipuri de fixare:

- fixare în forma dată:
  - fixare plană, bidimensională a ţesăturilor sau tricoturilor;
  - fire pe forme înfăşurate.
- fixare cu libertate de relaxare:
  - contracţia sculurilor;
  - contracţia ţesăturilor prin relaxare.
- fixare în forma impusă:
  - plisare;
  - ondulare.

Cu privire la durabilitatea efectului, se pot realiza efecte temporare, semipermanente şi permanente (fixarea industrială).

Fixarea este un proces complex, în care pot fi implicaţi mai mulţi factori ca: temperatură, umiditate, tensiune. Acţiunea acestor factori se pot exercita separat sau simultan, în proporţii diferite şi în durate diferite.

Fixarea modifică însuşirile firelor şi aranjarea macromoleculelor şi stabilizează însuşirile produselor.

8.2.1. - Influenţa tratamentelor termice asupra fibrelor sintetice.

Tratamentele termie modifică:

- diagrama sarcină-alungire şi implicit tenacitatea, alungirea, modulul, revenirea formei;
- forţele de contracţie şi respectiv umflarea.

Modificările structurale sub acţiunea termică implică mişcări şi rearanjări.

Cea mai importantă rearanjare este orientarea la axul

Scanned with OKEN Scanner

fibrei la care se adaugă şi numărul ondulaţiilor şi poziţia lor.

De reamintit, structura bifazică a fibrelor, caracterizată prin alternarea zonelor cristaline, mai ordonate, cu cele amorfe, mai puţin ordonate. Se presupune şi existenţa unei stări intermediare între regiunile cristastaline şi cele amorfe

Pentru fibrele sintetice, raportul cristali-amorf este un factor hotărîtor pentru permeabilitatea fibrei, dar nu singurul. Un alt aspect este orientàrea macromoleculelor.

Prin modificarea orientării unei fibre se înţelege, în special orientarea macromoleculelor, respectiv a segmentelor acestora, în zonele amorfe. Zonele amorfe sînt spaţiile din fibră în care pătrunde apa şi substanţele dizolvate în ea. Dacă orientarea macromoleculelor în zonele amorfe este mare, permeabilitatea pentru coloranţi este micşorată şi invers.

In general deci, pentru procesele noastre din finisare sînt la fel de importante schimbările care se produc în raportul cristalin-amorf, ca şi modificările ce se produc în zonele amorfe.

Raportul cristalin-amorf, cît şi orientarea macromoleculelor este determinată de condiţiile etirării. Aceşti factori sînt însă influenţaţi şi de tratamentele termice şi hidrotermice la care sînt supuse fibrele, atît în fabricaţie, cît şi în prelucrarea lor în industria textilă. In toate aceste tratamente, pe lîngă efectul rezultat din acţiunea căldurii şi eventual a apei, intervin şi cele rezultate din tensionare. Trebuie reţinut că structura supramoleculară a unei fibre, reflectată în cristalinitate şi grad de orientare, poate varia de la fir la fir, dacă procesele menţionate, nu sînt conduse corespunzător. In special la firele filamentare este foarte important ca în cursul proceselor de fabricaţie şi în prelucrarea în industria textilă, acţiunea temperaturii, a apei şi tensionării să fie cît mai uniformă pentru fiecare filament şi fir în parte.

Neuniformităţile de structură macromoleculară se răsfrîng asupra aspectului final al ţesăturilor şi tricoturilor vopsite. Dacă de exemplu, în urzeala unei ţesături sînt introduse fire cu asemenea neuniformităţi, rezultă materiale striate.

8.2.1.1.- Semnificaţia temperaturii de vitrifiere

O caracteristică de bază a substanţelor macromoleculare este temperatura de tranziţie de ordinul II, sau de vitrifiere,

Scanned with OKEN Scanner

notată cu T_v. Aceasta este temperatura la care partea amorfă a fibrei trece din starea sticloasă în zona de deformări înalt elastice, şi cuprinde o zonă îngustă de temperaturi.

In stare sticloasă, la temperaturi sub cea de vitrifiere deci, fibra este puţin permeabilă pentru agenţii chimici. La temperaturi mai mari de cît T_v, segmentele de macromolecule devin mai mobile, se pot mişca, se formează între macromolecule, fante, ceea ce permite pătrunderea agenţilor chimici şi a coloranţilor, cum şi difuzia mult mai rapidă a acestora.

Faptul că sub temperatura de vitrifiere permeabilitatea fibrei este foarte redusă, corespunde cu starea sticloasă în care se găseşte polimerul şi care poate fi asemănată cu cea a unui lichid îngheţat.
Agitarea termică a macromoleculelor în această stare este foarte mică. Există unele oscilaţii ale atomilor în jurul poziţiei lor de echilibru, dar aceste mişcări sînt foarte mici.

Peste temperatura de vitrifiere, fibra este „desgheţată", macromoleculele capătă energie mai mare şi pot face loc mai uşor, moleculelor străine.

Revenind la condiţiile în care se desfăşoară procesul de fixare, se poate preciza că factorii temperatură şi vapori de apă acţionează în sensul măririi cristalinităţii şi scăderii gradului de orientare, în timp ce factorul tensiune acţionează în sens invers.

8.2.1.2. - Influenţa vitezei de răcire

O răcire lentă dă o cristalinitate mai mare de cît o răcire rapidă. Se pare că cu cît se răceşte mai repede, cu atît fibra rămîne mai aproape de starea la care s-a găsit la încălzire; o stare dezorganizată, caracterizată printr-o slabă cristalinitate.
Din contră, în cursul unei răciri suficient de lentă, moleculele care au atins un grad de libertate ridicat păstrează mai mult timp capacitatea de a se reorganiza pentru a forma zone de puternică coeziune cristalină, ceea ce explică cristalinitatea mai mare observată după revenirea la temperatura ambiantă.

O încălzire lentă, urmată de o răcire rapidă, conduce practic la aceleaşi rezultate ca şi o încălzire rapidă, urmată de o răcire lentă. Se pare că cu cît se dezorganizează mai mult

Scanned with OKEN Scanner

structura, cu atît posibilitatea de recristalizare este mai mare

In general, pentru materiale din fibre poliamidice şi poliesterice, tratamentele termice provoacă transformări, în sensul creşterii cristalinităţii şi scăderii gradului mediu de orientare. Fibrele poliacrilonitrilice studiate se dovedesc stabile la tratamentele termice.

Aşa dar, variind factorii tensiune (în prezenţa sau absenţa vaporilor de apă), viteza de încălzire şi răcire, este posibil să se modifice substanţial structura finală, pentru tratamente efectuate la aceiaşi temperatură.

O primă consecinţă tehnologică a acestor considerente este aceia că procesele de termofixare trebuie să se desfăşoare la temperaturi mai mari de cît temperatura de vitrifiere. Prezenţa unui agent de umflare, apa, sau alţi agenţi, favorizează ruperea legăturilor.

Deci, temperatura de vitrifiere ar constitui limita inferioară a temperaturilor folosite în timpul fixării. Pe de altă parte însă, este evident că viteza întregului proces, este că viteza întregului proces de rearanjare a macromoleculelor va fi cu atît mai mare, cu cît temperatura de lucru va fi mai îndepărtată de temperatura de vitrifiere.

Intervin şi alte considerente la alegerea unui regim de temperatură, de exemplu, modificarea tinctorială la poliester, dar în orice caz, trebuie o limită superioară, care este aceia de înmuiere sau topire a polimerului de bază.

In lumina celor de mai, procedeele de termofixare se pot grupa în:

- tratamente bazate numai pe energia termică (aer cald)
- tratamente termice în prezenţa unui agent de umflare (apă fierbinte, abur)
- tratamente bazate numai pe acţiunea unui agent de umflare, la temperaturi obişnuite, care deşi principial posibile, nu au găsit aplicabilitate practică.

8.2.2 - Fixarea fibrelor poliamidice

După etirarea la rece (în procesul de sinteză), în fibrele poliamidice rămîn tensiuni interne, care determină o instabilitate a structurii supramoleculare(fizice) şi într-o anumită măsură şi a celei moleculare (chimice). Din cauza acestei in-

stabilităţi. produsele - ţesături sau tricoturi - nu au stabilitate dimensională, se gifonează ugor.

Dacă însă fibrele poliamidice etirate la rece sînt supuse încălzirii, sau acţiunii unui agent de umflare, ele suferă schimbări ireversibile. Aceste tratamente tind să slăbească legăturile intermoleculare, punţile de hidrogen şi permit creşterea rotaţiei segmentelor de catenă.
In regiunile complet amorfe şi cele intermediare, parţial ordonate, se produce mişcarea catenelor, care determină rearanjarea într-o stare mai puţin ordonată şi întreg sistemul tinde spre o stare de energie liberă mai mică, deci mai stabilă.
La răcire, sau la îndepărtarea agentului de umflare, se pot forma noi legături intermoleculare. Fiind eliminate tensiunile latente din fire, se favorizează trecerea într-o stare stabilă.
Dacă procesul descris s-a produs sub acţiunea unui tratament termic, modificările intervenite sînt stabile la orice temperatură inferioară celei de tratare.

In concluzie, se poate afirma că, posibilitatea de rearanjare moleculară, de trecere deci a materialului textil, dintr-o stare cu tensiuni interne, la starea relaxată, mai stabilă, este legată de natura termoplastică a fibrei şi depinde de mai mulţi factori, dintre care, cei mai importanţi sînt: temperatura mediul în care se efectuiază operaţia, durata tratamentului, tensionarea aplicată materialului în cursul operaţiei.

- <u>Temperatura</u> de fixare, influenţează favorabil efectele de fixare, care cresc, cu cît ea este mai ridicată faţă de temperatura de vitrifiere.

In funcţie de structura fizico-chimică a fibrei şi de forţele de coeziune dintre lanţurile principale, se poate produce, dacă sînt depăşite anumite limite de temperatură, o scădere a rezistenţei, iar în cazul unei temperaturi şi mai ridicate, poate avea loc dezordonarea structurii, care modifică starea fibrei, pînă la topire. (fig. 8.1)

In practică, pentru procesele de fixare, se aleg temperaturi, la care rezistenţa materialului să fie încă de 1,3 - 2 g/den. Se presupune că la aceste temperaturi, orientarea domeniilor cristaline poate să nu fie afectată, dar că orientarea regiunilor amorfe sub acţiunea energiei calorice, poate să influenţeze starea de orientare globală.

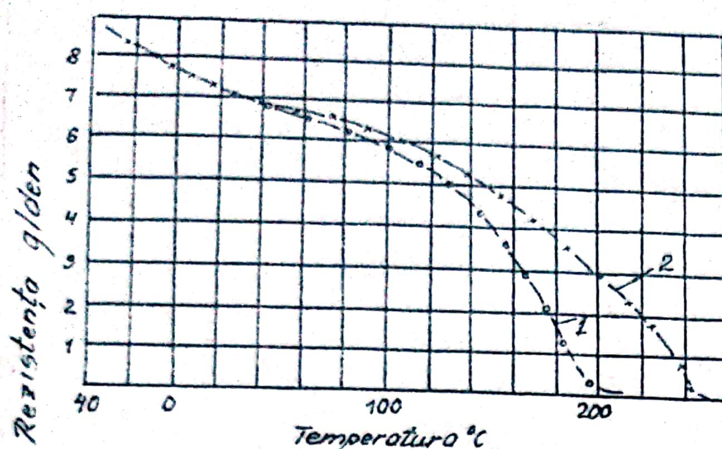


Fig. 8.1 - Variaţia rezistenţei la rupere a fibrelor poliamidice, funcţie de temperatură.
1 - Nylon 6
2 - Nylon 66.

Limita superioară, care nu trebuie depăşită, este dată de temperatura la care rezistenţa este nulă şi care se situiază, în general cu 10-25°C, sub punctul de topire al fibrei.

In figura 8.2 sînt reprezentate grafic temperaturile importante ale tratamentelor termice aplicate fibrelor poliamidice:

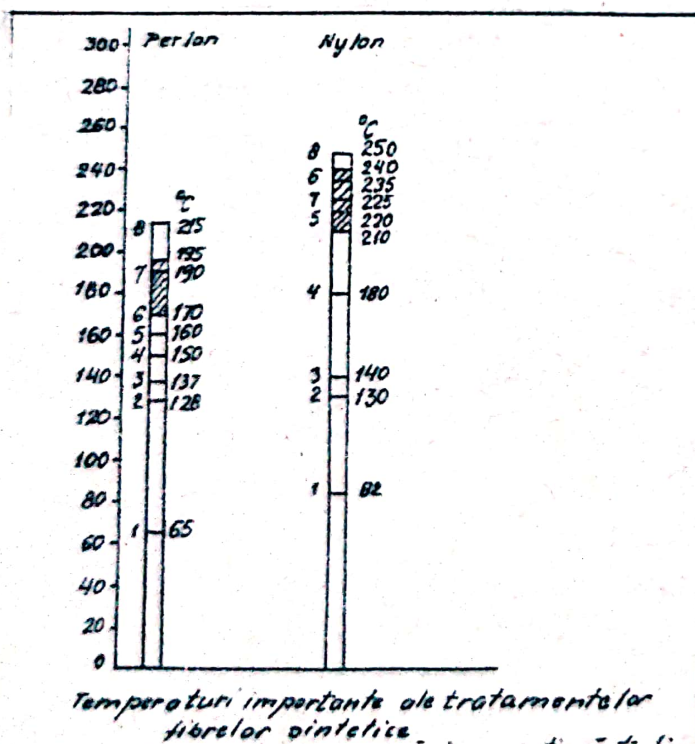


Fig. 8.2.
1 - temperatură de înghetare;
2 - temperatură optimă de fixare cu abur;
3 - temperatura critică de fixare cu abur;
4 - temperatura maximă de călcare;
5 - punct de începere a plastifierii;
6 - temperatură de înmuiere;
7 - temperatură optimă de fixare cu aer;
8 - punct de topire.

- Mediul de fixare - este constituit din agentul care transportă energia termică materialului respectiv.
Acesta poate fi:

- mediu umed: apa caldă, abur saturat, agenţi chimici de umflare;
- mediu uscat: aer cald, amestec de abur supraîncălzit cu aer, radiaţii infraroşii.

Dintre metodele menţionate se folosesc mai cu seamă, cele cu aer cald şi cu abur saturat.

Fixarea cu apă caldă este foarte rar folosită, deoarece nu conferă stabilitate dimensională suficientă, chiar la prelungirea duratei. Ea este uneori combinată cu folosirea unui agent de umflare, de exemplu, fenol.
S-a studiat folosirea numai a unor agenţi de umflare ca fenolul, glicolul, alcoolul benzilic, în prezenţa unor electroliţi ca NaCl, $ZnCl_2$, $MgSO_4$, dar nici unul nu a putut fi folosit în practica industrială, din cauza degradării materialului textil.

Fixarea cu abur saturat, executată în autoclave speciale oferă bune efecte de stabilitate dimensională, capacitate tinctorială, tuşeu plăcut, luciu mat şi rezistenţă bună la şifonare. Prezintă în schimb, dezavantajul discontinuităţii procesului.

Fixarea cu aer cald, cea mai frecvent folosită, prezintă avantajele unui proces continuu, deoarece atît pentru ţesături, cît şi pentru tricoturi, se execută la ramele de uscat. Acestea oferă în acelaşi timp şi posibilitatea obţinerii unor lăţimi diferite şi stabile, tuşeul materialului este însă mai aspru, luciul mai puţin plăcut.
Procedeul implică unele riscuri, de degradare a suportului textil, cum şi îngălbenirea acestuia, prin oxidare.

In figura 8.3. este exprimată îngălbenirea materialului, în urma încălzirii cu aer cald la diferite temperaturi .

In aceleaşi condiţii de tratare în aer cald, variaţiile sarcinii de rupere cu temperatura, sînt ilustrate în fig. 8.4.

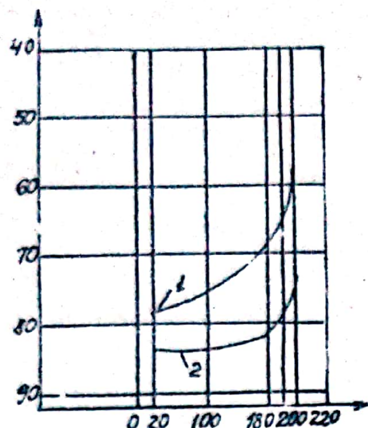


Fig. 8.5 - Gradul de îngălbenire al materialului poliamidic în funcţie de temperatura de fixare
1 - Nylon 6
2 - Nylon 66.

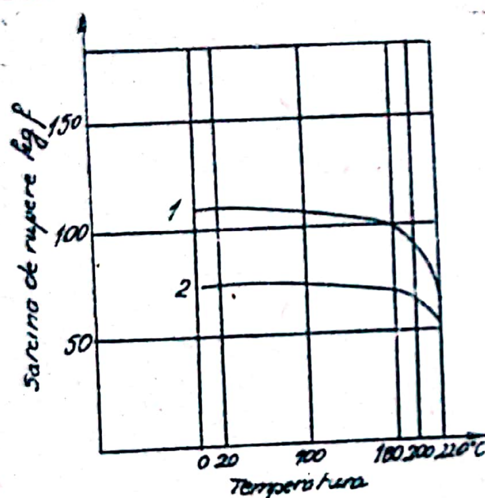


Fig. 8.4 - Variaţia sarcinii de rupere, în funcţie de temperatura de fixare.
1 - Nylon
2 - Nylon 66.

Durata tratamentului. Relaxarea tensiunilor interne ale unui material textil, în procesul de termofixare, nu este un proces instantaneu, datorită dimensiunilor lanţurilor macromoleculare, a modului de înlănţuire, a accesibilităţii fluidului termic, care variază de la material la material.

In stabilirea duratei tratamentului termic trebuie să se ţină seama, pe de o parte, de timpul necesar repartizării uniforme, pe suprafaţa ţesăturii a aerului cald şi pe de altă parte, de timpul necesar pătrunderii uniforme a căldurii, în toată secţiunea materialului.

Corelarea duratei de fixare cu temperatura şi mediul de fixare, este ilustrată în tabelul 8.1.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 8.1

Procedeu	Poliamidă 6	Poliamidă 66
- Fixarea cu aer cald	190 ± 2°C 10 - 30 s.	215 ± 8°C 10 - 30 s.
- Fixarea cu abur saturat	120 - 130°C; presiune 1 - 2 atmosfere; 10 - 25 min.	
- Fixarea cu apă caldă	120°C; 15 min.	130°C; 15 min.

Măsura în care obiectivul urmărit a fost atins este reflectat în contracţia reziduală a materialului fixat, care este cu atît mai mică, cu cît temperatura operaţiei respective este mai mare.

Aceasta este ilustrat în figurile 8.5 - pentru fixarea cu aer cald, timp de 18 s., a unui tricot din fibre poliamidice 6.6., şi în figura 8.6.pentru un material din fibre poliamidice 6, fixat cu abur saturat, la diferite presiuni şi durate, conform indicaţiilor din figură.

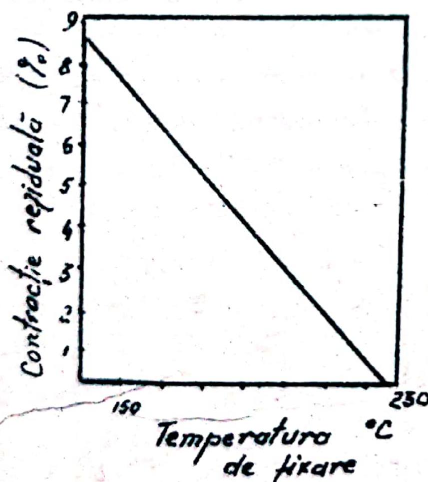


Fig. 8. 5 - Contracţia reziduală, în funcţie de temperatura de fixare

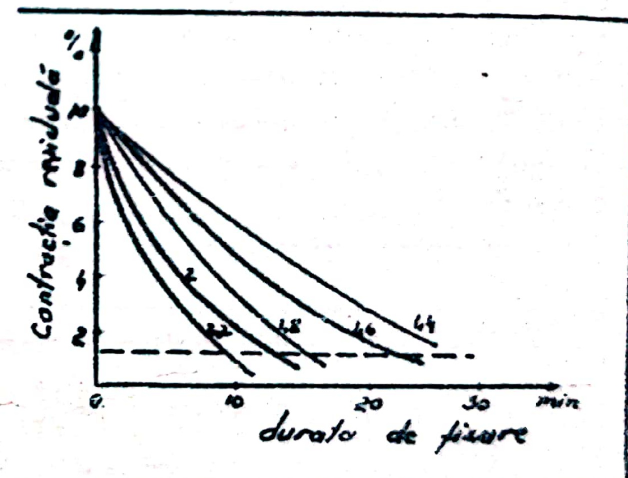


Fig.8. 6 - Contracţia reziduală în funcţie de durata de fixare, la presiuni diferite.

Tensiunea aplicată materialului în procesul de fixare favorizează obţinerea unor efecte pozitive.
Dat fiind că tensiunile interne nu sînt complet eliminate şi materialul manifestă după spălare sau tratamente în băi fierbinţi, o contracţie reziduală, dependentă de temperatura şi durata tratamentului de fixare, dar şi de tensionarea aplicată, se recomandă ca tratamentul termic să nu se efectuieze asupra materialului aflat în stare liberă. Este indicată o tensionare sub o sarcină care să permită o contracţie de cca. 40-60% din valoarea contracţiei prezentată în stare liberă.

In timpul tratamentului termic au loc nu numai modificări fizice, ci şi reacţii chimice de modificare a gradului de polimerizare şi de modificare a grupelor aminice.
Mărimea acestor modificări sînt funcţie de durata şi temperatura de fixare, conform fig. 8.7 şi 8.8.

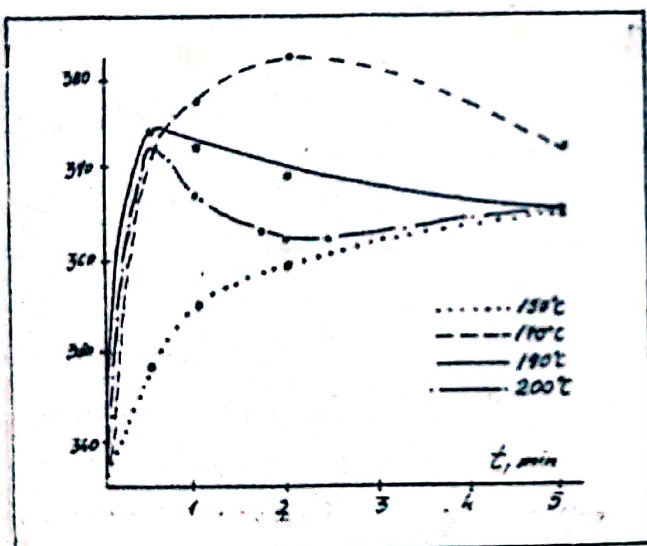


Fig. 8.7 - Variaţia gradului de polimerizare al materialelor poliamidice, în funcţie de timp şi temperatură.

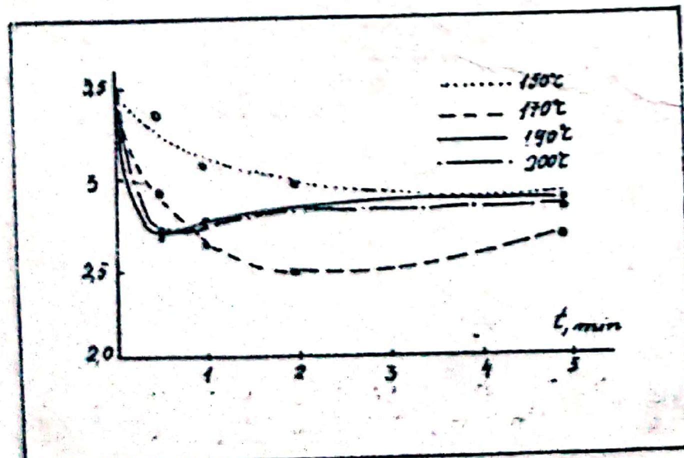


Fig. 8.8 - Variaţia bazicităţii totale, în funcţie de timp şi temperatură

8.2.2.1 - Influenţa fixării asupra capacităţii tinctoriale a materialului

- Influenţa fixării cu aer cald: Tratamentul cu aer cald, denumit în practică - termofixare - modifică atît structura fizică a firului cît şi conţinutul de grupe terminale, care prin oxidare pierd însuşirea de centre de vopsire.
În general capacitatea tinctorială a fibrelor poliamidice scade, atît pentru coloranţii acizi cît şi pentru cei de dispersie.
Se observă o descreştere atît a cantităţii de colorant absorbită la echilibru, ca urmare a micşorării numărului de grupe aminice, cît şi a vitezei de vopsire, ca urmare a modificărilor fizice.
Bineînţeles, că efectul termofixării, reflectat în calitatea vopsirii depinde şi de colorantul aplicat.

Diagramele din figura 9,a indică variaţia vitezei de vopsire pentru cele trei sortimente principale de coloranţi folosiţi la vopsirea fibrelor poliamidice, în funcţie de temperatura de fixare.

- Influenţa fixării cu abur saturat. Fixarea cu abur saturat măreşte viteza de vopsire a materialului cu coloranţi acizi, efectul fiind proporţional cu presiunea aburului, dar viteza poate creşte mai repede de cît proporţional, la temperaturi mai mari. Pentru coloranţii de dispersie, creşterea vitezei este mai mare la temperaturi mai mici. Fixarea cu abur saturat nu influenţează sensibil cantitatea de colorant sorbită la echilibru (Fig. 9b).

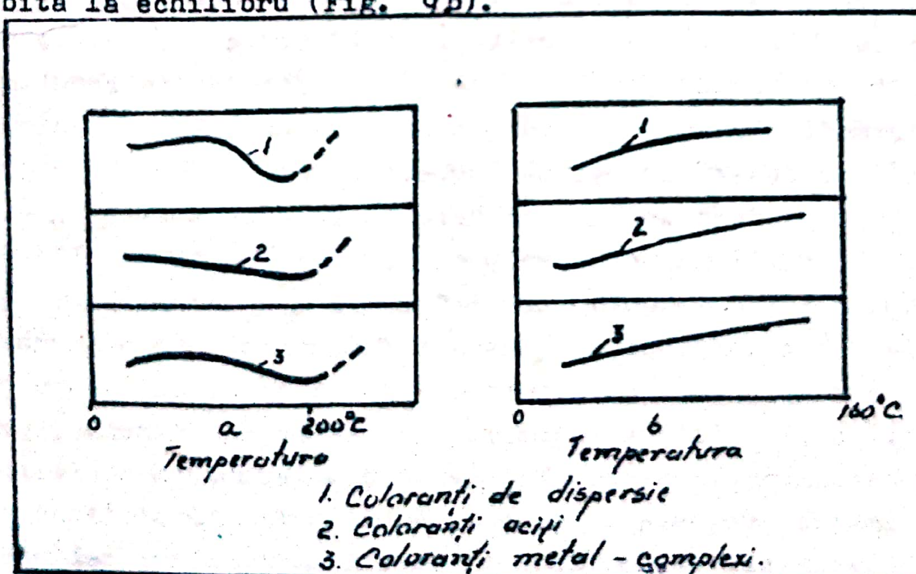


Fig.8.9

Creşterea vitezei de vopsire după fixarea cu abur saturat se explică prin pătrunderea în fibră a unei cantităţi mai mari de apă.
Efectul combinat al temperaturii şi pătrunderii apei, produce dezordonarea macromoleculelor în zonele de mică ordonare (amorfe şi intermediare) şi o proporţie mare de catene capătă configuraţia ondulată, ceea ce duce la o creştere de volum a golurilor din fibră. In acelaşi timp se produce o creştere a materialului cristalin şi o descreştere marcată în orientarea zonelor cristaline.

8.2.2.2 - Locul fixării materialelor poliamidice, în fluxul tehnologic

La elaborarea unui flux tehnologic pentru produse din fire poliamidice, locul fixării poate varia de la caz la caz. Variantele posibile pot fi:

- prefixarea, care poate fi efectuată înainte, sau după spălare;
- postfixarea, deci fixarea finală, după vopsire.

La aceste variante se mai poate adăuga fixarea concomitentă cu vopsirea.

Fiecare variantă prezintă avantaje şi dezavantaje specifice.

Astfel, fixarea înainte de spălare, oferă mai multă siguranţă, pentru evitarea apariţiei ulterioară a pliurilor. Stabilitatea cerută se obţine mai uşor. Dezavantajele constau în pericolul fixării unor impurităţi accidentale, ca petele de ulei, creta de marcare, etc. Pe de altă parte, poate rezulta în timpul termofixării o degajare gazoasă, ca urmare a descompunerii agenţilor de avivare şi de încleiere.

Fixarea după spălare şi deci înainte de vopsire are avantajul obţinerii mai precise a dimensiunilor. Pe de altă parte este posibilă o selecţionare mai largă a coloranţilor, în special a celor de dispersie, ne mai fiind necesară o termostabilitate corespunzătoare temperaturii de fixare. Dacă vopsirile cu coloranţi acizi se retratează cu substanţe tanante, prefixarea evită complicaţiile legate de descompunerea acestora.

Ambele variante de prefixare mai prezintă şi inconvenientul micşorării capacităţii tinctoriale, în cazul cel mai frecvent folosit, al fixării cu aer cald.

Fixarea după vopsire - postfixarea- are în primul rînd avantajul unui flux tehnologic mai scurt şi mai economic, prin eliminarea uscării intermediare. Vopsirile sînt mai pătrunse şi capacitatea tinctorială nu este influenţată defavorabil de termofixarea ulterioară cu aer cald. Sînt evitate inegalităţile de vopsire, generate de neuniformităţile de fixare.
Principalul risc al postfixării este formarea de cute. In acest sens, postfixarea este mai puţin indicată pentru materialele ce urmează a fi vopsite la cada cu vîrtelniţă. Pentru ţesăturile vopsite la jiger, este bine ca postfixarea să fie inclusă în fluxul tehnologic, considerîndu-se avantajele economice, pericolul formării de cute fiind mai mic, la o conducere corectă a operaţiei de vopsire.

Post fixarea implică însă o selecţie a coloranţilor, sub aspectul stabilităţii termice.

8.2.3. - Fixarea materialelor din fibre poliesterice

Structura supramoleculară a fibrelor poliesterice, poate fi sensibil influenţată de tratamentele termice.

Fixarea cu aer cald - termofixarea - fibrelor poliesterice are ca obiectiv conferirea stabilităţii dimensionale, micşorarea tendinţei de şifonare şi îmbunătăţirea însuşirilor elastice necesare confortului obiectelor confecţionate.
Se previne în acelaşi timp formarea cutelor permanente şi tendinţa de pilling este micşorată.

Pentru fire se practică şi aburirea, pentru fixarea texturării

Pentru ţesături şi tricoturi, fixarea se realizează cu aer cald, pe rame speciale, pe hotflue sau cilindri încălziţi. La ultimele două utilaje nu este controlată contracţia în lăţime.

Este foarte important ca tratamentul de fixare să fie aplicat uniform, variaţiile de temperatură avînd drept consecinţă fie neuniformităţi de suprafaţă, fie apariţia de striuri (dacă tratamentul a fost aplicat firelor).

Prefixarea şi postfixarea prezintă, în mare, aceleaşi avantaje şi dezavantaje ca şi poliamidele. La poliester, dacă vopsirea se realizează în prezenţă de accelerator, postfixarea îndepărtează prin volatilizare, resturile de acceleratori.

Scanned with OKEN Scanner

Structura supramoleculară a fibrelor poliesterice se modifică atît în cazul tratamentelor termice preliminare vopsirii, cît şi în cursul desfăşurării acestei operaţii.
In unele procese, ca de pildă, texturarea, pe lîngă influenţa temperaturii, intervine şi cea a tensiunii.

Temperatura modifică în primul rînd raportul cristalin-amorf. Din figura 10 rezultă că gradul de cristalinitate a fibrelor poliesterice creşte pînă la temperatura de 200°C, după care, formarea de nuclee cristaline nu mai este posibilă de cît în măsură foarte mică, astfel că la temperaturi mai mari de 200°C cristalinitatea scade.
Dacă se urmăreşte sorbţia de colorant în zonele amorfe ale fibrei (figura 10 b), se observă o creştere treptată a cantităţii de colorant trecută în fibră, pe măsură ce creşte temperatura de termofixare prealabilă.
Ca rezultantă a scăderii crstalinităţii la temperaturi mai mari de 200°C şi a creşterii cantităţii de colorant sorbite în zonele amorfe, sorbţia de colorant în întreaga masă a fibrei este reprezentată de figura 10 c.

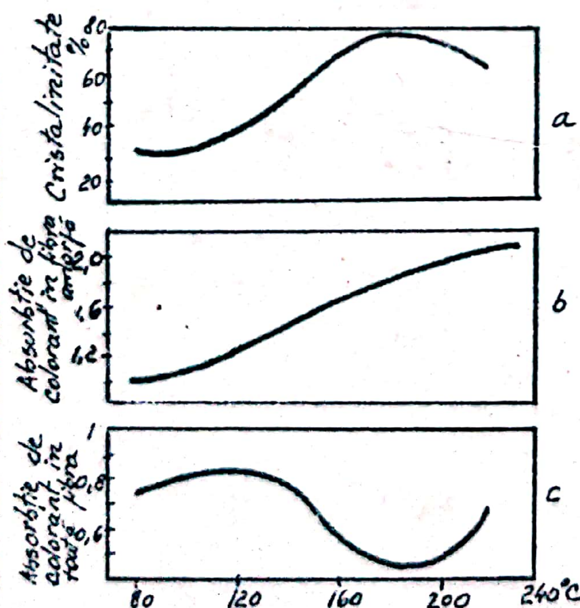


Fig. 10 – Variaţia prietăţilor fibrelor poliesterice, în fun funcţie de temperatura de fixare.

8.2.4. - Fixarea materialelor din fibre poliacrilo nitrilice

Fibrele poliacrilo- nitrilice care au la bază numai monomerul acrilo-nitrilic prezintă o structură mult prea compactă, foarte puţin permeabilă pentru agenţii chimici. De aceea, fibrele fabricate astăzi sînt în majoritatea lor, copolimeri. Datorită copolimerizării , compactitatea fibrelor se micşorează şi permeabilitatea este mult îmbunătăţită.

Diminuarea compactităţii fibrelor se concretizează în primul rînd, în valoarea mai mică a temperaturii de tranziţie de ordinul II. Pentru cele mai multe fibre aceasta se găseşte în jurul temperaturii de 80°C. Sub această temperatură, practic nu are loc vopsirea.

In procesul de finisare a materialelor textile din fibre poliacrilo-nitrilice, nu se practică o termofixare analoagă celorlalte fibre sintetice.

Firele voluminoase, filate din fibre fixate şi nefixate şi vopsite în sculuri, trebuie supuse unui tratament care să permită contracţia fibrelor nefixate şi în consecinţă, să permită realizarea voluminozităţii firului.
La aceste fire, revenirea elastică este mai bună, în cazul unei fixări cu abur saturat, la 120 -130°C, timp de 10 -15 min.

8.3 - Albirea materialelor din fibre sintetice

8.3.1 - Albirea materialelor poliamidice

- Albirea cu apă oxigenată nu este indicată pentru fibrele poliamidice; cu toate că efectul de alb obţinut este corespunzător. Apa oxigenată, ca şi mediul alcalin, uzual folosit la aplicarea ei, au o influenţă negativă asupra fibrelor poliamidice. Se înregistrează o scădere a rezistenţei la rupere a materialului, a cărei amploare diferă, după tipul poliamidei. Este interesant faptul că scăderea însemnată a rezistenţei, nu este însoţită şi de o degradare a macromoleculei poliamidice, reflectată în măsurători viscozimetrice.

O îmbunătăţire a calităţilor fibrei poliamidice la albirea cu apă oxigenată, poate fi obţinută prin înlocuirea stabilizatorului uzual - silicatul de sodiu - prin stabilizatori organici.
Unele patente americane recomandă stabilizatori organici în

prezenţă de săruri de săruri de magneziu. Este probabil că precipitatul amorf de hidroxid de magneziu, acţionează ca un absorbant puternic. Rezultate bune au fost obţinute cu alcool polivinilic, cu adaos de clorură de magneziu şi o substanţă tensioactivă.

- <u>Albirea cu peracizi</u>. Rezultate mai bune de cît apa oxigenată se obţin cu acidul peracetic. Scăderea de rezistenţă a materialului nu depăşeşte 10% ceea ce poate fi considerat neesenţial pentru fibrele poliamidice.

Se consideră că degradarea fibrei poate fi determinată de radicalii liberi rezultaţi din acidul peracetic, sau apa oxigenată. Această acţiune poate fi evitată prin introducerea în baia de albire a unor cantităţi mici de acid oxalic, sau un complexon, ca acidul dieţilentriamin-pentacetic, mai cu seamă dacă fibra conţine cupru.

Progrese importante au fost realizate la albirea poliamidelor prin folosirea albirii acide cu apă oxigenată, în prezenţă de Lufibrol W. Se obţin efecte bune de alb, cu menajarea maximă a fibrei. Efectiv, la adăugarea de Lufibrol W în soluţii de apă oxigenate rezultă un amestec de peroxizi organici , în care predomină acidul performic. Deoarece rezultă şi acid formic, albirea se desfăşoară în mediu slab acid.

- <u>Albirea cu cloriţi</u> Pentru albirea poliamidelor cu cloriţi, pot fi folosite soluţii care conţin: clorit de sodiu; auxiliar de stabilizare; acid formic sau acetic, pînă la pH 3,5. Albirea durează 30 minute, fiind suficientă temperatura de 80°C Tratamentul final de declorare reductivă cu bisulfit de sodiu, poate fi combinat şi cu nuanţarea optică.

Trebuie reţinut însă că sub acţiunea cloritului, ca şi în procesul de termofixare, numărul de grupe aminice terminale este sensibil redus şi în consecinţă este micşorată şi activitatea agenţilor fluorescenţi anionici. In acest sens, se recomandă ca temperatura la albirea cu cloriţi să nu depăşească 80°C.

- <u>Albirea reductivă</u> poate fi realizată concomitent cu aplicarea de agenţi fluorescenţi, prin folosirea de hidrosulfiţi stabilizat cu fosfaţi. Hidrosulfitul reacţionează atît ca agent de albire reductiv, cît şi ca generator de acizi la încălzire.

8.3.2. - Albirea materialelor din fibre poliesterice

In cazul cînd este necesară o albire oxidativă se folosește cloritul de sodiu Baia de albire conține: clorit de sodiu (1-2%) acid formic ; azotat de sodiu; sare Neolan P sau Ultravon W; agent fluorescent, eventual și un colorant de dispersie pentru nuanțare substractivă.
Sarea Neolan sau Ultravon W sînt agenți de dispersare pentru agentul fluorescent. Tratamentul începe la 60°C și se încălzește în timp de 30 min la 97°C, temperatură la care se mai menține 30 minute.

Incercări de albire reductivă cu aburire la 130°C, au dat rezultate corespunzătoare, folosindu-se următoarea rețetă: Blankit IN; Levapon . Materialul albit în aceste condiții indică un grad de alb de 90%.

8.3.3. - Albirea fibrelor poliacrilonitrilice

Albirea cu clorit de sodiu a materialelor din fibre poliacrilonitrilice poate fi realizată cu aceiași rețetă ca la fibrele poliesterice, înlocuindu-se agentul fluorescent, cu unul cationic. Se subliniază că pH-ul optim pentru efectul de albire cît și pentru cel de nuanțare a albului este 2, la care se obține și cea mai bună stabilitate a albului.

Rezultate foarte interesante au fost obținute la albirea cu bioxid de clor cu următoarea rețetă: 1,5 g/l bioxid de clor; 1,5 g/l azotat de sodiu; 3,5 g/l tripolifosfat de sodiu, la temperatura de 80°C, cu o durată totală de o oră.
Au fost obținute grade de alb mai mari de cît la albirea cu clorit, procesul avînd și avantajul temperaturii reduse, de 80°.
Se întrevăd posibilități de albire și la temperaturi mai mici, sub cea de tranziție de ordinul II, în acest fel evitîndu-se influența negativă asupra elasticității și tușeului materialului

Capitolul 9 - NUANTAREA OPTICA A ALBULUI PE MATERIALELE TEXTILE

9.1 - Mecanismul de nuanţare optică a albului

Indepărtarea pigmenţilor naturali ai materialelor textile poate conduce la realizarea unui grad de alb ideal, în sensul unei remisiuni totale a radiaţiilor spectrului. Acest obiectiv este limitat practic de sensibilitatea suportului textil la acţiunea agenţilor chimici folosiţi la albire.

In principiu, albul perfect ar trebui caracterizat numai prin intensitate, adică procentul de lumină albă. Din acest punct de vedere, albul ar trebui să fie o culoare acromatică, un cenuşiu deci, care nu este caracterizat de nuanţă, respectiv, de un spectru de absorbţie selectivă. Albul perfect trebuie să fie neutru în raport cu culoarea.

Suporturi care reflectă întreaga lumină a zilei, pe care o primesc şi care prezintă deci, un alb pur, sînt rare. In general, o cantitate mai mare sau mai mică de impurităţi pe material, face ca suportul să absoarbă o parte din lumina radiată şi să prezinte o slabă coloraţie.

Toate fibrele textile naturale sau sintetice au o nuanţă gălbuie, care se accentuiază prin îmbătrînire, din cauză că în domeniul lungimilor de undă mari, capacitatea de remisie are valori ridicate, în timp ce în domeniul lungimilor de undă mici, are valori scăzute.

Deci albul real este caracterizat prin parametrii: intensitate (garad de alb) şi nuanţă.

9.1.1 - Nuanţarea albului prin folosirea ultramarinului

Primele încercări de îmbunătăţire sau de corectare a albului s-au realizat plecînd de la ideia înlocuirii galbenului lui printr-um cenuşiu, după legea amestecurilor substractive a pigmenţilor, folosind dispersii fine de colorant violet (ultramarine). Această cale se bazează pe principiul modificării maximului de absorbţie a radiaţiei luminoase (modificarea spectrului radiaţiei absorbite de suportul textil).

Tesătura nenuanţată, apare în mod curent galbenă, deoarece, impurităţile pe care le conţine, au maximul de absorbţie la lungimi de undă mici, corespunzătoare radiaţiilor violet -

albastru. Radiaţiile cu lungimi de undă mari sînt absorbite în cantitate minimă. Astfel, în figura 9.1 - a se observă că se absoarbe peste 35% din radiaţia violet, peste 25% din radiaţia albastră şi între 5-10% din radiaţia roşu-orange, ale spectrului luminos incident (solar). Deci, radiaţiile spectrului incident nu vor fi reflectate în mod egal (se va reflecta 90-95% radiaţii galbene).

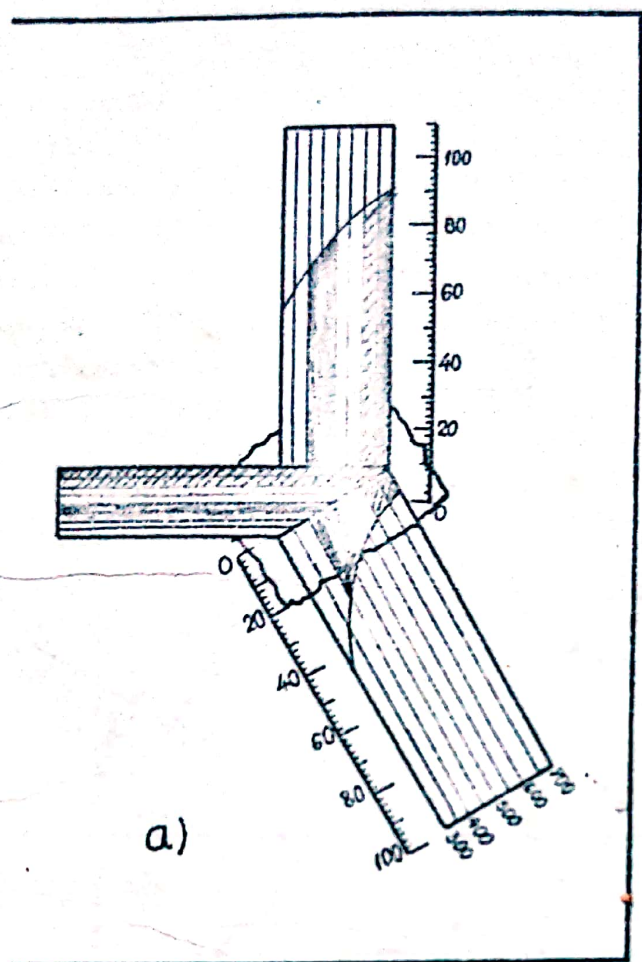


Fig. 9.1

Ultramarinele vor modifica spectrul de absorbţie a radiaţiilor incidente:se va absorbi o cantitate mai mare din radiaţiile galben - roşu (aproximativ 40%), restul fiind reflectate (figura 9.1. -b)

Radiaţiile reflectate vor avea aproximativ aceiaşi pondere în spectru şi deci, prin compunerea lor se obţine radiaţia albă.

Practic, la utilizarea ultramarinelor intervin două aspecte, care fac ca albul să nu fie perfect:

- cantitatea de ultramarin din ţesături variază în timp şi materialul va prezenta nuanţa galbenă ;
- agentul de nuanţare - ultramarinul - fiind colorat, absoarbe şi el o parte din radiaţia incidentă, astfel încît, intensitatea albului obţinut este mai mică de cît a ţesăturii iniţiale.

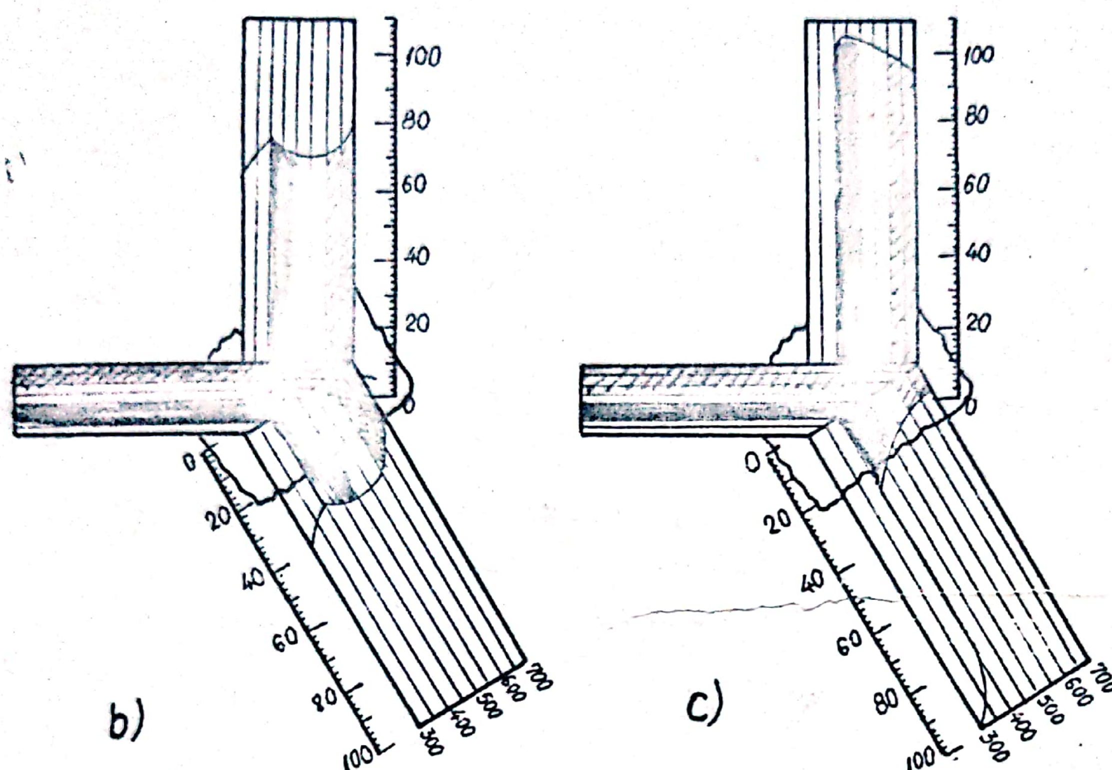


Fig. 9.1

9.1.2 - Folosirea agentilor fluorescenți

Figura 9 1 - c ilustrează modul de acțiune a unui agent de nuanțare fluorescent.
Acesta absoarbe radiațiile invizibile din zona ultravioletă a spectrului (300-380 m/u), împreună cu lumina zilei și reflectă energia acestor radiații, sub formă de lumină vizibilă, cu o lungime de undă superioară. Cu alte cuvinte, agentul optic provoacă o schimbare a frecvenței într-un domeniu bine definit al spectrului de unde electromagnetice. Se obține astfel pe suport o sursă luminoasă suplimentară, sub formă de lumină fluorescentă care, după proprietățile compusului respectiv, emite o lumină roșie-violetă, albastru-violet, sau albastră. Această lumină suplimentară permite, după legea amestecurilor aditive, nu numai compensarea culorii nedorite a suportului, dar și realizarea unui„alb mai alb de cît albul"; de fapt în anumite zone ale spec-

Scanned with OKEN Scanner

trului, suma radiaţiilor reflectate şi fluorescente, poate depăşi 100%.

9.2 - Factorii care influenţează fluorescenta

- Influenta sursei luminoase. Efectul de fluorescenţă depinde de sursa luminoasă, respectiv, de conţinutul ei în radiaţii ultraviolete.

Se constată că efectul de fluorescenţă este maxim la lumină solară, atît pe cer senin (figura 9.2 - a), cît şi pe cel acoperit (fig. 9.2-b), care cuprind radiaţii repartizate în spectrul invizibil ultraviolet, dar este foarte mic la lumina artificială a unui bec obişnuit, nelipsită de radiaţii ultravioletă (fig.9.3)

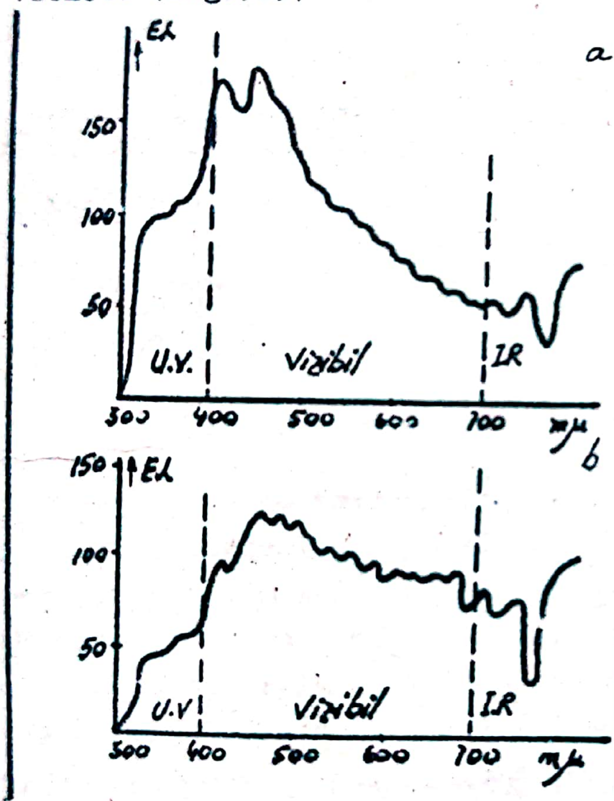


Fig. 9.2 - Repartizarea radiaţiilor luminoase ale zilei:
a) - pe cer senin (13.000°K)
b) - pe cer parţial acoperit (6.450°K).

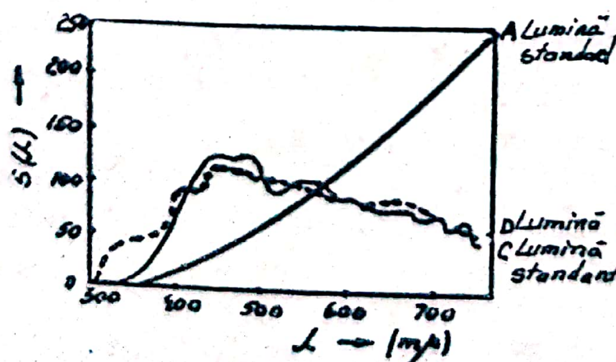


Fig. 9.3 - Curba de emisie a unei lumini artificiale (lumină standard A), comparativ cu surse luminoase speciale, care reproduc lumina zilei.

Scanned with OKEN Scanner

- Coloraţia proprie a agentului fluorescent. Agenţii de nuanţare fluorescenţi, nu trebuie să prezinte coloraţie proprie, deci să nu prezinte absorbţii importante în domeniul vizibil al spectrului. Dacă curba absorbţiei la un produs fluorescent se prelungeşte şi în partea vizibilă a spectrului, sau dacă o parte mai mare sau mai mică din lumina violetă vizibilă este absorbită şi mai puţin reflectată, se constată că efectul de alb pe material virează spre verde, sau chiar spre o coloraţie galbenă.

Pentru explicarea acestui aspect, în cazul unui agent fluorescent cu coloraţie galbenă, este ilustrativă figura 9.4.

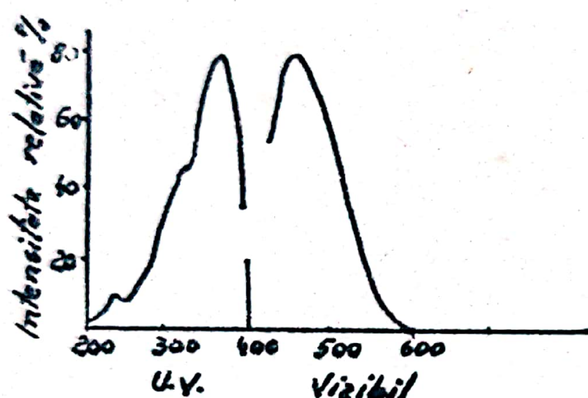


Fig. 9.4 - Spectrul de absorbţie al unui agent fluorescent de coloraţie galbenă.

Se poate constata că absorbţia maximă se situiază în apropierea zonei de 402 mμ, deci la limita luminii vizibile şi că tot domeniul violet şi o parte din domeniul albastru al radiaţiilor vizibile sînt absorbite şi nu apar în lumina reflectată. Maximul fluorescenţei acestui compus se situiază la aproximativ 510 mμ, deci între domeniul verde şi albastru, în timp ce în domeniul galben (linia 598 mμ), acest compus nu emite lumină fluorescentă.

- Proprietăţile suportului pot influenţa mai mult sau mai puţin puternic spectrul de absorbţie şi de emisie a unui agent de nuanţare a albului.

Fibrele textile, albite după procedeele chimice uzuale, prezintă remisii diferite. Cea mai mare remisie a luminii o are bumbacul, apoi viscoza şi lîna.
Fibrele sintetice prezintă o remisie mare în zona vizibilă a spectrului, cum şi o absorbţie puternică, în zona ultravioletului apropiat.

Valorile remisiunii variază larg cu natura fibrei. Cea mai mare remisie o au, la fibrele sintetice, fibrele poliamidice. Fibrele poliesterice au o remisie mai mică şi o absorbţie puternică în ultravioletul îndepărtat.
Asupra remisiunii fibrelor sintetice influenţează şi agentul de matizare, prin tipul şi concentraţia respectivă.

Figura 9.5 - redă curbele de remisie la cîteva tipuri de fibre.

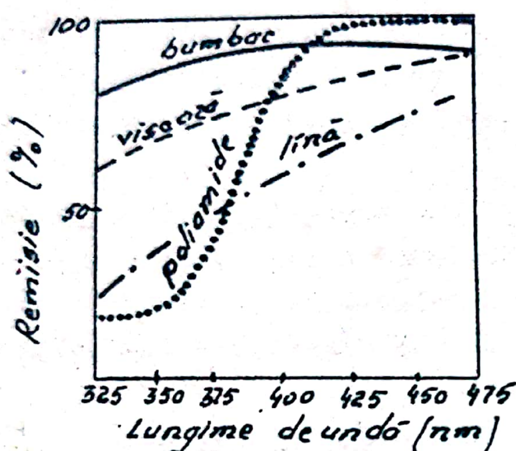


Fig. 9.5 - Curbe de remisie, pentru diferite tipuri de fibre.

Diferenţele menţionate în însuşirile optice ale fibrelor textile influenţează inevitabil efectul agentului fluorescent. Acesta depinde în mare măsură de tratamentele preliminare suferite de materialul textil. Pentru bumbac, efectul optim de fluorescenţă se obţine, numai pe materiale albite în prealabil, corect.

- Influenţa concentraţiei agentului fluorescent. Efectul de nuanţare depinde în mare măsură de concentraţia acestuia. Fluorescenţa creşte cu creşterea cantităţii de agent folosit, remisia este deplasată din ce în ce mai mult spre verde, în spectrul vizibil. La cantităţi mici de substanţă fluorescentă, radiaţia emisă devine violet-albastru, apoi albastru pur, pentru ca în final să treacă în albastru-verzui. Albul rezultat din însumarea fluorescenţei, cu radiaţia galbenă, proprie ţesăturii este în consecinţă, la cantităţi mici de substanţă, roşcat şi apoi, cu creşterea concentraţiei devine alb neutru, verzui, rezultînd de cele mai multe ori un gri verzui. Această fluorescenţă nuanţată determină efectul de „încenuşire" sau de

„înverzire".

Din cele de mai sus rezultă că pentru fiecare agent fluorescent pentru nuanțarea albului există o concentrație optimă pe fibră, cu care se obține un efect de alb maxim. (De precizat că fluorescența depinde și de starea substanței fluorescente. Unele substanțe nu prezintă fluorescență decît în soluție, în timp ce altele au acest efect, numai aplicate pe materialul textil.

La concentrații mai mari de cît cea optimă, gradul de alb nu mai crește, ci dimpotrivă, se înregistrează scăderi ale acestuia.

Deci, efectul de alb este mai mic sau mai mare, în funcție de concentrația agentului de nuanțare. Rezultă de aici, dificultăți în problematica determinărilor comparative pentru diferiți agenți fluorescenți.

In general, variația intensității fluorescenței, în funcție de concentrația agentului, se datorește unei dezactivări prin creșterea frecvenței ciocnirilor dintre moleculele excitate și cele neexcitate, sau datorită unor reacții de dimerizare sau polimerizare.

9.2.1 - Corelarea matematică a factorilor determinanți

Plecînd de la considerarea suportului textil ca un solid semi-infinit, s-a putut stabili corelația dintre intensitatea fluorescenței agentului de nuanțare, concentrația sa pe materialul textil și spectrul său de absorbție pe acest substrat.

In acest sens, simpla extindere a relațiilor Kubelka-Munk, ale sistemului optic a difuziei uniforme a solidului, asigură relațiile cantitative pentru sistemul fluorescent.

Solidul Kubelka-Munk absoarbe lumina în mod uniform (coieficientul de absorbție - K -) și o difuzează uniform (coieficient de difuzie -S-). S nu trebuie să aibă o dependență importantă de lungimea de undă a luminii și poate fi astfel acceptat că el este identic pentru absorbția radiațiilor ultraviolete și pentru emiterea luminii fluorescente. Se poate considera că coieficientul de absorbție a agentului de nuanțare optică este zero în regiunea de emisie fluorescentă.

Relațiile de bază între coieficientul de absorbție K,

coieficientul de difuzie S, lumina reflectată R şi parametrii secundari a şi b, pentru un solid semi-infinit, iluminat monocromatic sînt:

$$\left.\begin{aligned} a &= 1 + \frac{K}{S} = \frac{(1 + R^2)}{2R} \\ b &= a^2 - 1 \\ R &= a - b \end{aligned}\right\} \quad (9.1)$$

Este necesar să se considere separat excitaţia ultravioletă şi fluxul de lumină fluorescentă, în difuzia solidului.

Coieficientul de absorbţie este aditiv şi K' - coieficientul de absorbţie al lungimii de undă excitante, comprimă absorbţia agentului, (K_1') şi pe cel intrinsec al materialului textil (K_2').

$$\left.\begin{aligned} K' &= K_1' + K_2' \\ K_1' &= \varepsilon_1' c \end{aligned}\right\} \quad (9.2)$$

unde: ε_1' - coieficient specific de absorbţie
c - concentraţia agentului fluorescent.

De menţionat că R' este raportat la K' şi nu la K_1' sau K_2', în relaţia 9.1.

Considerăm un element de grosime dx, în grosimea x, a unui solid semiinfinit.

In figura 9.6 sînt ilustrate fluorescenţa şi fluxul asociat lungimii de undă a excitaţiei:

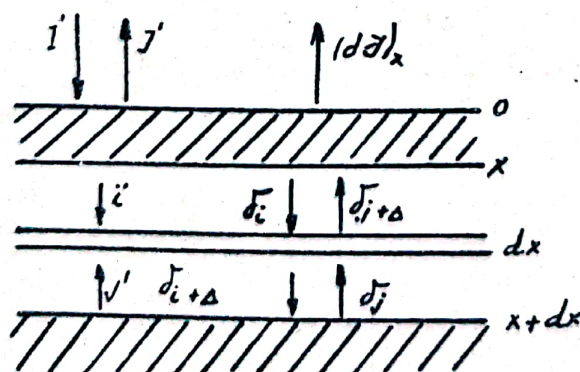


Fig. 9.6

Scanned with OKEN Scanner

Teoria acceptată indică faptul că la lungimea de undă excitatoare,

$$\frac{J'}{I'} = \frac{j'}{i'} = R'$$
$$i' = I' \exp(-b'Sx) \qquad (9.3)$$

Excitarea elementului va fi dependentă de acţiunea combinată a ambelor fluxuri, i' şi j'. Energia absorbită (S pe cm^2) de agentul fluorescent, în element este:

$$(i' + j')K_1'dx = I'(1 + R')K_1' \exp(-b'Sx)dx \qquad (9.4)$$

Elementul va emite lumina fluorescentă vizibilă a unui spectru invariant de energie.

Factorul de proporţionalitate pentru lungimea fluorescentă, a unei benzi de lungimi de undă îngustă, în mod nominal, pentru lungimea de undă λ, este $f(\lambda)$. Lumina fluorescentă corespunzătoare acestei lungimi de undă, va fi emisă de element, egal în sens ascendent şi descendent fluxului de intensitatea

$$2\Delta = I'f(\lambda)(1 + R')K_1' \exp(-b'Sx)dx \qquad (9.5)$$

Emisia uniformă a acestui flux fluorescent, prin absorbţii şi reflexii repetat în partea superioară şi inferioară a solidului, va indica fluxul uniform ilustrat în figura 9.6. Trebuie de calculat porţiunea neabsorbită a acestor fluxuri $(dJ)_x$, care apare la suprafaţa superioară a solidului.

Fie R_o şi T_o factorii de reflexie şi de transmitere a stratului solid (de grosime X), consideraţi la iluminare. Relaţiile de legătură pot fi scrise:

$$R_o = \delta_i/(\delta_j + \Delta) \qquad (a)$$
$$R = \delta_j/(\delta_i + \Delta) \qquad (b) \qquad (9.6)$$
$$T_o = (dJ)_x/(\delta_j + \Delta) \qquad (c)$$

Prin eliminarea lui δ_i din relaţiile (9.6-a; 9.6.-b), poate fi arătat că:

$$\delta_j + \Delta = (1 + R)\Delta/(1 - RR_o);$$

iar din 9.6-c:

$$(dj)_x = \frac{T_o}{1 - RR_o}(1 + R)\Delta \qquad (9.7)$$

Prin înlocuire, relaţiile 9.6 devin:

$$T_o = \frac{b}{a.\sin b.Sx + b\cos b.Sx}$$

$$R_o = \frac{\sin b.Sx}{a \sin b.Sx + b \cos b.Sx}$$

$$R = a - b,$$

deci:

$$(\Delta J)_x = (1 + R)\Delta \exp(-bSx) \qquad (9.8)$$

Prin combinarea ecuaţiilor 9.5 şi 9.8 şi integrare, se obţine fluxul fluorescent total J pentru toate elementele solidului:

$$J = \frac{1}{2}\int_0^{\infty} I' f(\lambda) K_1'(1 + R')(1 + R)\exp\left[-(b' + b)\ Sx\right]\ dx$$

sau:

$$J = I' f(\lambda)\ \frac{K_1'(1 + R')(1 + R)}{2S\ (b' + b)} \qquad (9.9\text{-a})$$

Dacă este de dorit să se efectuieze calculul fiecărei diferenţe a coieficienţilor de difuzie, la lungimea de undă de excitaţie (S') şi fluorescenţa S, atunci ecuaţia 9.9-a este modificată în sensul:

$$J = I' f(\lambda)\ \frac{K_1'(1 + R')(1 + R)}{2(S'b' + Sb)} \qquad (9.9\text{-b})$$

Eficienţa relativă a fluorescenţei sistemului este dată de:

$$\rho = J/\ I' f(\lambda) \qquad (9.10)$$

Inlocuind această expresie în ecuaţia 9.9.-a, se obţine:

$$\left.\begin{aligned} \rho &= \frac{K_1'(1 + R')(1 + R)}{2S(b' + b)} \qquad (a) \\ \rho &= \frac{K_1'c(1 + R')(1 + R)}{2S(b' + b)} \qquad (b) \end{aligned}\right\} \quad 9.11$$

Dacă sistemul conţine şi alte substanţe de cît cele fluorescente, care nu absorb radiaţii ($K_2' = 0$ şi $R = 1$), atunci ecuaţiile 9.11 se reduc la: $\rho = 1 - R'$.

ρ este o mărime adimensională, care are valoarea egală cu unitatea, dacă:

- toate radiaţiile incidente ultraviolete, I', sînt absorbite şi nici una nu este reflectată;
- toate radiaţiile incidente sînt absorbite de materialul fluorescent;
- toată lumina fluorescentă generată face parte din fluxul J (nediminuat prin absorbţie).

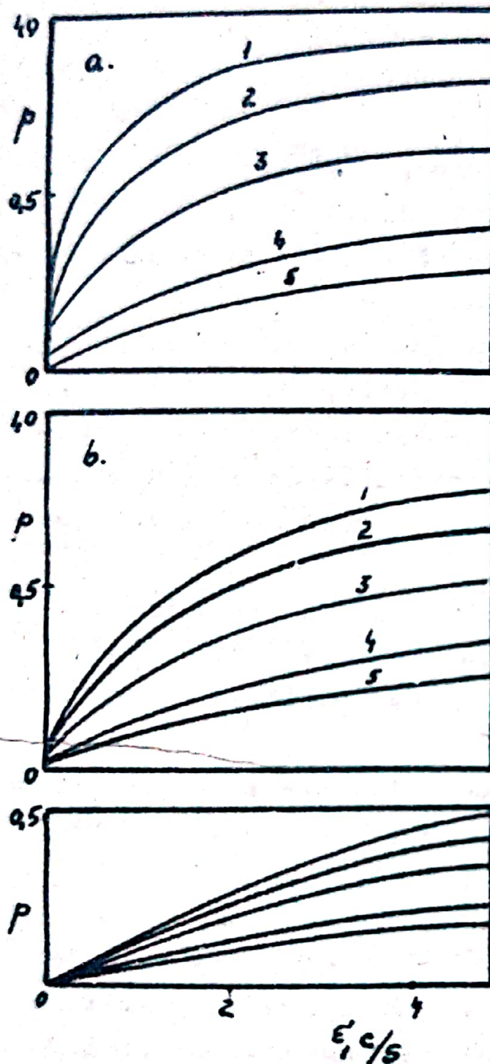
In general, aceste condiţii nu pot fi îndeplinite în întregime şi oscilează între valorile 0 – 1.
Trebuie menţionat că ρ este un factor relativ care defineşte sistemul, independent de proprietăţile fluorescente ale agentului şi poate fi deosebit după eficienţa fluorescenţei, $f(\lambda)$, care este cea mai importantă caracteristică a unui agent optic.

Figurile 9.7 (a, b şi c) ilustrează toate implicaţiile ecuaţiilor 9.11.
In fiecare din aceste figuri, familiile de curbe acoperă un domeniu de absorbţie, pînă la lungimea de undă a fluorescenţei.
Fig. 9.7 -a descrie cazul în care absorbţia substratului la lungimea de undă de excitaţie este absentă; figura 9.7-b cînd absorbţia este mică şi figura 9.7-c cînd aceasta este moderată.

In sistemele reale, absorbţiile de două lungimi de undă vor tinde să fie unite, în sensul că ele sînt caracteristice pentru punctele particulare dintr-o curbă a spectrului de absorbţie continuu, al materialului textil, cînd c = 0.

Orice fluorescenţă poate fi atenuată prin absorbţie, $(1 - R' - \rho)$, atunci cînd substratul este vopsit cu coloranţi diferiţi.
Astfel, a fost studiat acest fenomen pentru fire de viscoză vopsite cu colorantul Albastru strălucitor (Solophenyl Turquoise Blue G.R.L) şi cu colorantul Galben strălucitor (Durazol Flavine R) şi tratate apoi cu un agent de nuanţare optică (Tynopal 2B). Rezultatele obţinute, în ceea ce priveşte fluorescenţa materialului în diversele cazuri şi în funcţie de concentraţia agentului fluorescent, sînt redate în diagramele din figura 9.8 .

Radiaţia excitantă este monocromatică (365 mμ), dar apa ratul de măsură răspunde la un spectru larg de fluorescenţă. (Fig. 9.7)se referă la fluorescenţa pentru o lungime de undă).



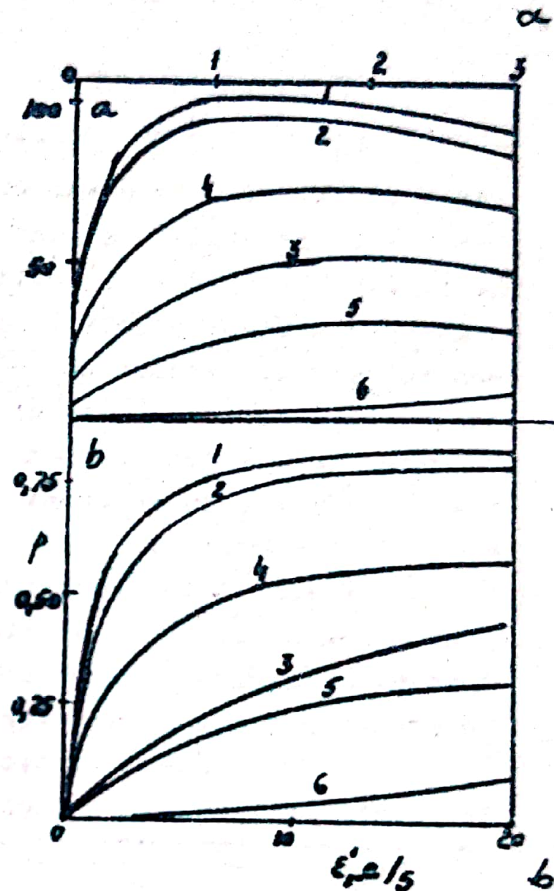


Fig. 9.7 - Eficienţa fluorescenţei, funcţie de concentraţia agentului de nuanţare optică.

	K_2'/S	R' (c = 0)
2a	0	1,000
2b	1	0,264
2c	5	0,084

Fig. 9.8 - Fluorescenţa relativă a viscozei, tratată cu Tynopal 2B

a) după date experimentale

b) calculată.

1 - mostră nevopsită;

2 - vopsită cu 0,1% colorant albastru;

curba	R
1	1,00
2	0,80
3	0,50
4	0,20
5	0,10

3 - vopsită cu 3% colorant albastru;
4 - vopsită cu 0,03% colorant galben;
5 - vopsită cu 0,3% colorant galben;
6 - vopsită cu 3% colorant galben.

Pe materialul nevopsit (curba 1, fig.9.8-a), fluorescența crește pînă la o valoare maximă, odată cu creșterea concentrației agentului de nuanțare optică și apoi descrește încet. Celelalte curbe (2 - 6) indică faptul că vopsirea cauzează o diminuare a fluorescenței, iar o comparație între curbele 2,3 pentru suportul vopsit cu colorant albastru, cu curbele 4-6, pentru suportul vopsit cu colorant galben ilustrează faptul că vopsirea cu colorant galben este aproximativ de 30 ori mai activă de cît cea cu colorant albastru, în ceea ce privește scăderea fluorescenței.

Rezultatele teoretice din ecuația 9.11 (fig.9.8-b) sînt comparabile cu rezultatele experimentale (fig.9.8-a). Trasarea diagramelor după calcule, a fost posibilă, după luarea în considerație a ipotezelor:

- Coeficienții specifici de extincție ai coloranților în fibră sînt identici cu cei din soluții apoase (fig.9.9)

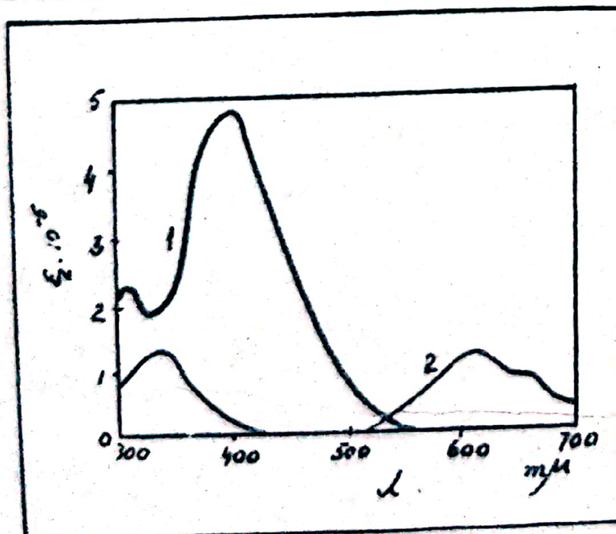


Fig.9.9 - Spectrul de absorbție al soluțiilor apoase de coloranți:
1 - Colorant Galben strălucitor R
2 - Colorant Albastru strălucitor GRL.

Scanned with OKEN Scanner

- Un ρ reprezentativ corespunde valorii superioare a unei benzi de fluorescenţă, considerată a fi la 450 mμ

Este evident că concentraţiile tehnice ale agentului fluorescent oscilează între 0 şi 1%, concordanţa între fluorescenţa relativă observată şi ρ este bună, fiind dependentă de natura ipotezelor. In această regiune intensitatea fluorescenţei este dependentă de concentraţia agentului de nuanţare optică şi de descreşterea optică teoretică.
La concentraţii mari ale agentului, are loc scăderea fluorescenţei, după un mecanism neconsiderat de teoria elementară.
Acest mecanism poate fi:

- creşterea absorbţiei la lungimi de undă ale fluorescenţei de către agentul însuşi, sau de către impurităţile colorate conţinute de el;
- scăderea sau schimbarea fluorescenţei, datorită asociaţiei moleculare a agentului în interiorul fibrei, la concentraţie mare.

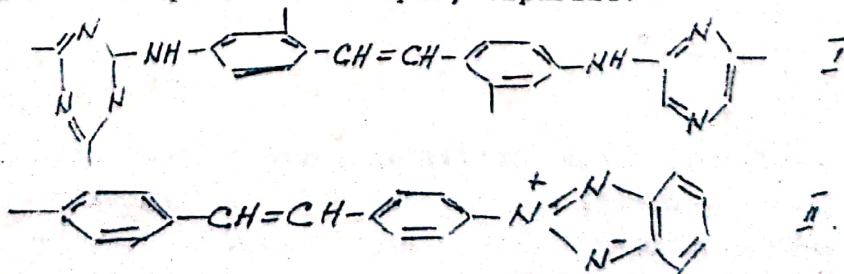
Se consideră că experimentul descris este, în general, ipoteza de bază a tratamentului teoretic şi că ecuaţiile 9.9-a şi 9.11 pot caracteriza fenomenul de fluorescenţă a textilelor, la concentraţii tehnice ale agentului de nuanţare optică.

9.3 - Agenţi fluorescenţi de nuanţare optică

Structura specifică a agenţilor fluorescenţi, la care se adaugă şi o particularitate importantă - afinitatea - încadrează substanţele fluorescente în categoria coloranţilor (albi), care conţin însă, în locul sistemului cromofor un sistem fluorescent, însoţit evident şi de anumiţi substituienţi, care îi fac substantivi faţă de diferite fibre textile.

Agenţii fluorescenţi folosiţi în industria textilă reprezintă o diversitate mare de structuri chimice.

- Derivaţi din acizii diaminostilben disulfonici. Din această categorie fac parte de exemplu, tipurile:



Aproximativ 90% din substanţele folosite pentru materialele celulozice sînt de tipul stilbenic.

Aceşti compuşi se caracterizează prin:

- afinitate pentru fibrele celulozice mai mare, pentru aplicarea unui procedeu prin epuizare, sau mai mică pentru aplicarea unui procedeu prin fulardare;

- rezistenţă la lumină, în cele mai multe cazuri satisfăcătoare sau bună;

- stabilitate în băile de albire cu peroxizi sau hidrosulfit;

- derivaţii de tipul I, deşi nestabili în băile de albire cu clor, sînt rezistente faţă de acesta pe fibră, în timp ce derivaţii de tipul I sînt stabili şi în soluţiile de clor;

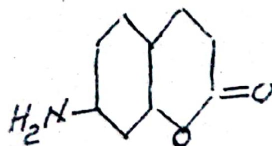
- nuanţa diferiţilor agenţi stilbenici variază de la roşu neutru, la roşu verzui, în cadrul zonei de albastru.

Derivaţii stilbenici pot prezenta două forme izomere, configuraţiile cis şi trans. In substanţele fluorescente există forma trans, care însă sub acţiunea luminii trece în forma cis, nesubstantivă pentru fibrele celulozice. De aceea soluţiile de agenţi fluorescenţi trebuie protejate împotriva luminii.

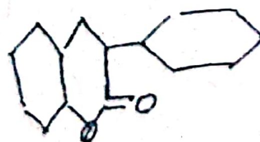
Derivaţii stilbenici pot fi folosiţi şi la materialele poliamidice.

- Derivaţi cumarinici. Agenţii fluorescenţi derivaţi de cumarin pot prezenta formele:

- derivaţi 7 - aminocumarin:



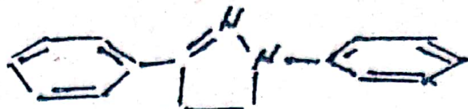
- derivaţi 3-fenilcumarin:



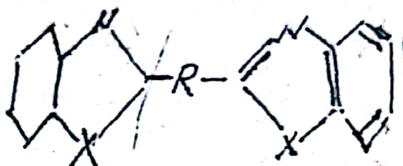
Primii corespund clasei coloranţilor bazici, iar ultimul tip se comportă ca şi coloranţii de dispersie şi sînt deci aplicabili pe materialele din fibre sintetice.

- Derivaţi heterociclici cu azot. Din această categorie fac parte, de exemplu:

- derivaţi difenilpirazolinici:



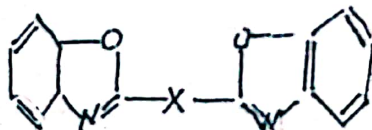
- derivaţi bisbenzazolici:



în care R este unrest organic, iar X = NH, O sau S.

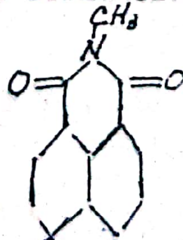
Compuşii bisbenzimidazolici (în care X =NH) au în băi acide un caracter cationic şi reacţionează ca atare de exemplu cu fibrele poliacrilonitrilice. O caracteristică importantă a acestor compuşi este stabilitatea în băi de clorit de sodiu.

- Derivaţi benzoxazolici. Acest tip de agenţi fluorescenţi corespunde formulei:



Asemenea compuşi, cu caracter de coloranţi de dispersie, sînt folosiţi pentru acetaţii de celuloză şi fibrele poliesterice, principala lor caracteristică fiind excelenta rezistenţă la lumină, notată cu 8 şi rezistenţa la spălare, notată cu 5.

- Naftalimide. Naftalimidele, folosite ca agenţi fluorescenţi, corespund formulei:



Cu asemenea compuşi se obţin pe fibrele poliesterice, faţă de care se comportă ca coloranţi de dispersie, efecte de

- Alte tipuri de agenţi fluorescenţi. Pentru fibrele sintetice mai sînt folosite şi alte tipuri de substanţe fluorescente, ca:derivaţi de piren; stilben-naftriazoli.

O serie nouă de agenţi fluorescenţi a fost obţinută prin condensarea clorurei de cianuril cu compuşi policiclici din grupa pirenului, antracenului, acenaftenului şi crizenului. Sistemul policiclic ocupă poziţia 6 în inelul triazinic.

In multe cazuri, mărcile comerciale sînt amestecuri de compuşi fluorescenţi diferiţi.

9.4 - Aplicarea agenţilor fluorescenţi, pe materialele textile

La alegerea unui agent fluorescent intervin mai mulţi factori şi anume:

- Nuanţa de alb obţinută, ţinînd seama de varietatea relativ însemnată a agenţilor de albire.
- Mărimea afinităţii pentru fibrele textile, factor deosebit de important la materialele celulozice. Se pot folosi agenţi de nuanţare cu afinitate mică în procedeele de fulardare, pentru cele de epuizare, fiind disponibile substanţe fluorescente cu afinitate mare.
- Compatibilitatea agentului fluorescent cu agenţii de albire, în cazurile în care nuanţarea albului se realizează chiar în baia de albire.
- Compatibilitatea agentului fluorescent cu substanţele folosite la finisări speciale. Nuanţarea albului pe materialele celulozice poate fi realizată odată cu îmbibarea materialului cu precondensatele sau reactanţii care conferă negifonabilizarea. In aceste cazuri, agentul fluorescent trebuie să fie stabil la temperatura de condensare finală şi compatibil cu catalizatorii, de exemplu, sărurile de zinc.
- Deoarece cei mai mulţi agenţi fluorescenţi pentru fibrele celulozice sînt anionici, ei nu pot fi folosiţi împreună cu emolienţi cationici.
- Rezistenţa la lumină, variabilă de la agent la agent, trebuie considerată în funcţie de destinaţia materialului textil.

9.4.1. - Nuanţarea albului pe materiale celulozice

La aplicarea agenţilor fluorescenţi pe materi-

alele celulozice, cei mai importanţi factori sînt temperatura, concentraţia de electrolit în baia de tratare şi durata tratamentului şi pH. Influenţa acestor factori este mult asemănătoare cu aceea cunoscută la procesele de vopsire şi în acest sens se foloseşte termenul de „însuşiri tinctoriele" ale agenţilor fluorescenţi.

– Temperatura exercită asupra absorbţiei agenţilor de nuanţare optică, diverse influenţe: Unii se absorb mai repede la temperaturi ridicate (Tinopal 4BM), alţii (de tip Rylux) se absorb la temperatura de 20°C (figura 9.10)

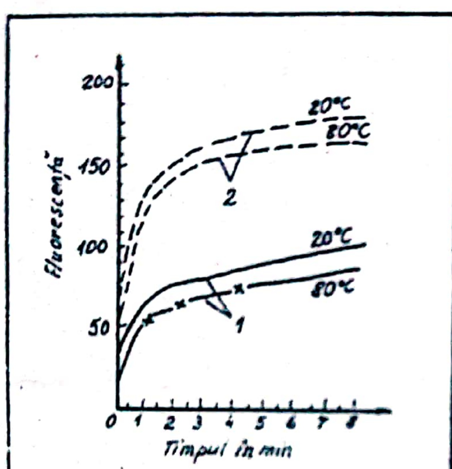


Fig. 9.10 – Influenţa temperaturii asupra absorbţiei agenţilor de nuanţare optică.
1- în absenţa electrolitului;
2- cu adaos de 10% electrolit.

– Adaosurile de electrolit neutru măresc, în cea mai mare parte, absorbţia de către fibră a agentului fluorescent de nuanţare optică a albului. Din curbele de epuizare (fig. 9.11), se observă că în urma adaosurilor de clorură de sodiu, un agent de nuanţare, de slabă substantivitate, se apropie de capacitatea de epuizare a unui agent substantiv.

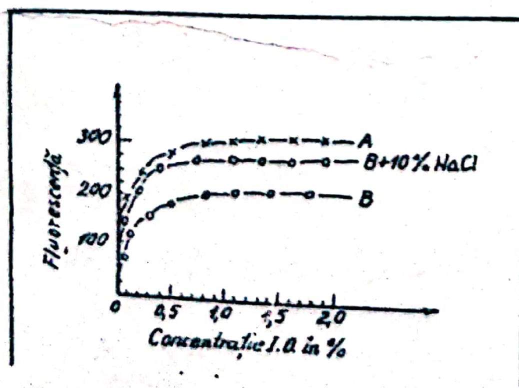


Fig.9.11 – Curbele de epuizare ale unor agenţi de nuanţare optică:
A- agent foarte substantiv;
B- agent cu substantivitate redusă.

In figura 9.12 se observă că acţiunea agenţilor de nuanţare optică este activată diferit, funcţie de natura electrolitului:

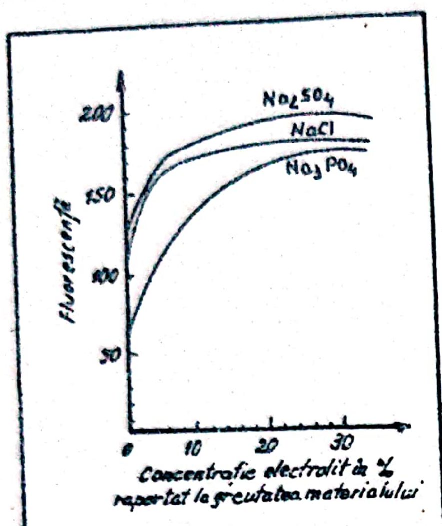


Fig. 9.12 – Curbele de absorbţie ale unor agenţi de nuanţare optică, pe material celulozic, în funcţie de natura electrolitului din soluţie.

O dată cu introducerea electrolitului, absorbţia agentului de nuanţare optică creşte, atinge o valoare maximă, după care staţionează. Trebuie avut în vedere că electroliţii micşorează solubilitatea agenţilor fluorescenţi şi de aceea, adaosurile de agenţi optici trebuie efectuată treptat.
Gradul de alb se poate ridica în mod sensibil, prin introducerea în flota de fulardare a unui adaos de alcool polivinilic, sau de eter polivinilic, parţial saponificat.

- pH-ul soluţiei de nuanţare optică este deosebit de importantă, conform figurii 9.13.

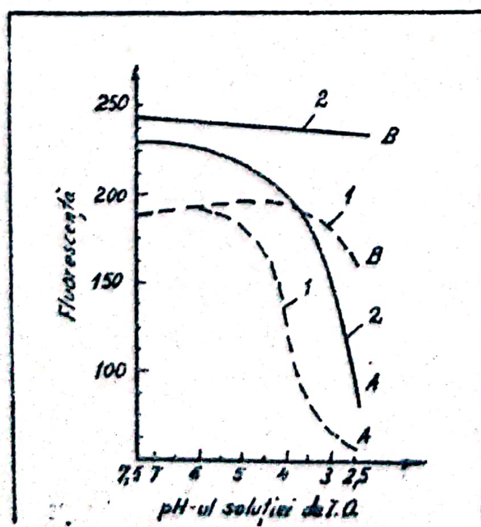


Fig. 9.13 – Influenţa pH-ului soluţiei de agent de nuanţare optică, asupra gradului de fluorescenţă al unui material celulozic.
A– agent optic foarte substantiv;
B – agent de slabă substantivitate;
1– aplicare prin epuizare,
2 – aplicare prin fulardare.

Agenţii fluorescenţi folosiţi pentru fibrele celulozice pot fi clasificaţi în următoarele trei categorii:

- In prima categorie intră produse a căror afinitate este puternic dependentă de conţinutul de electrolit al băii, temperatura avînd o influenţă redusă.

In apă dedurizată, epuizarea acestor agenţi este mică, dar la adăugare de clorură de sodiu devine aproape totală. In prezenţă de electroliţi afinitatea scade puţin, chiar la ridicarea temperaturii.
In această categorie intră produsele comerciale ca: Blanckophor BBU extra, Tinopal 2B.

Datorită afinităţii mici în absenţă de electrolit, aceşti agenţi pot fi folosiţi în procedee de fulardare. Pe de altă parte, prin posibilitatea măririi treptate a epuizării, prin adăugarea în porţiuni a electrolitului, ei pot fi folosiţi şi în procedee de epuizare, în care uniformizarea este anevoiaoasă. Se menţionează că litera U din marca agenţilor fluorescenţi semnifică posibilitatea utilizării lor, atît în procedee de fulardare, cît şi în cele de epuizare.

- In categoria a doua intră produse a căror afinitate este mai puţin dependentă de conţinutul de electrolit al băii, de cît de temperatură.

Chiar în apă dedurizată se observă o epuizare însemnată la temperatura obişnuită. La încălzire, epuizarea scade, produsele comportîndu-se ca şi coloranţii care vopsesc la rece. In această categorie intră produse comerciale ca: Blankophor BE, Uvitex RT.

Aceste produse sînt utilizate de exemplu, la aparate în care din cauza unei circulaţii defectuoase, sau a unui material cu sorbţia rapidă se produc neuniformităţi. Deoarece prin încălzire, afinitatea scade chiar în prezenţă de electrolit, se poate realiza uniformizarea, chiar în cazul unei nuanţări iniţiale inegale. Aceste produse pot fi folosite şi în combinaţie cu albirea cu peroxizi, în utilaje de împachetare.

- Categoria a treia cuprinde produse de mare afinitate puţin dependente de concentraţia de electrolit şi temperatură.

Afinitatea acestor produse pentru fibrele celulozice este foarte mare chiar în apă dedurizată, adaosul de electrolit, mărind puţin epuizarea. Prin ridicarea temperaturii este micşo-

rată numai viteza de epuizare.
In această categorie intră produsele comerciale ca Blannkophor BA, RA, Leuchophor BL, Uvitex CF.

Aceste produse sînt utilizate în special în flote cu temperaturi ridicate, de exemplu, la albirea tricoturilor şi firelor. Alcalinitatea soluţiilor de albire favorizează obţinerea unor grade de alb ridicate.

Pentru materialele de celuloză regenerată aplicarea acestor agenţi se face totuşi în prezenţă de electrolit, afinitatea respectivă fiind mai mică.

Agenţii fluorescenţi de mare afinitate sînt folosiţi şi la ţesăturile ce urmează a fi imprimate, ei fiind stabili pe materiale, în condiţiile aburirii şi spălării finale.

Agenţii fluorescenţi pot fi aplicaţi pe materialele celulozice, după mai multe variante:

- <u>Nuanţarea albului în bateria de spălare, înainte de albire</u>. După această variantă agentul fluorescent este adăugat în penultimul bazin al bateriei, ultimul conţinînd soluţia de hipoclorit.
Este clar că pot fi folosiţi numai agenţii stabili la acţiunea clorului, de exemplu Blancophor BE sau REU. Avantajul acestui procedeu constă în faptul că uniformizarea nuanţării cu agenţi fluorescenţi se produce şi în timpul tratării cu apă oxigenată.

- <u>Nuanţarea albului după albire</u>. Această variantă poate fi aplicată ca şi prima, pe o baterie de spălare. Trebuie să se ţină seama de epuizarea agentului fluorescent în timpul trecerii materialului prin baterie, în acest sens recomandîndu-se reglarea adaosului continuu de soluţie.

O altă posibilitate de aplicare a agentului fluorescent după albire este cada cu vîrtelniţă continuă, la carea procesul de nuanţare se desfăşoară în esenţă, ca şi pe bateria de spălare.
In procedeu discontinuu, nuanţarea ulterioară a albului poate fi realizată şi pe căzile cu vîrtelniţă obişnuite.

- <u>Procedeu combinat de aplicare a agentului fluorescent înainte şi după albire</u>

O variantă mult răspîndită constă în aplicarea agentului fluorescent atît înainte, cît şi după albire. In acest fel se obţin uniformităţi mai bune, deoarece dacă nuanţarea

albirii nu a fost egală şi nu s-a produs egalizarea nici în timpul albirii cu peroxizi, acest lucru se realizează la nuanţarea ulterioară, agentul fluorescent fiind adsorbit preferenţial pe porţiunile în care se găseşte în cantitate mai mică.

- Nuanţarea albului concomitent cu albirea. Agenţii fluorescenţi pot fi folosiţi direct în băile de albire, în următoarele procedee:

- la albirea cu apă oxigenată în autoclavă;
- la albirea cu apă oxigenată pe cada cu vîrtelniţă;
- la albirea cu clorit de sodiu, în autoclavă.

9.4.2 - Aplicarea agenţilor fluorescenţi pe fibrele proteice

- Pe materialele de lînă. Lîna albită prin procedee reductive poate fi tratată cu soluţii de agenţi fluorescenţi, în vederea nuanţării albului. Rezistenţa la lumină a albului nuanţat este însă redusă, însăşi fibra de lînă prezentînd tendinţă de îngălbenire sub acţiunea luminii. Este posibil ca îngălbenirea fibrei să fie catalizată de agenţii fluorescenţi.

Pe lîna spălată numai, se obţin cu agenţi ca Blankophor REU, efecte mai stabile la acţiunea luminii.

- Pe mătase naturală. Si la materialele din mătase naturală se poate realiza nuanţarea albului cu agenţi fluorescenţi. Spre deosebire de lînă, rezistenţele la lumină sînt mai bune, cca.3 pe scara de albastru.

9.4.3 - Aplicarea agenţilor fluorescenţi pe materiale din fibre sintetice

- Pe materiale din fibre poliamidice. In multe cazuri, agenţii fluorescenţi sînt folosiţi pentru fibrele sintetice, fără o albire prealabilă sau concomitentă.

Se poate nuanţa albul propriu fibrelor poliamidice, concomitent cu spălarea materialului crud, de exemplu în băi ce conţin: 1 g/l detergent de tipul Silvatol SO, 2 g/l fosfat trisodic şi 0,5-1,5% Uvitex WGS conc.

Pentru mărcile de agenţi fluorescenţi anionactive, care necesită un mediu acid, se poate adăuga în baie, pe lîngă detergent şi carbonat de sodiu şi sulfat de amoniu, care la încălzire micşorează pH -ul băii, favorizînd epuizarea agenţilor fluorescenţi, tip Uvitex CF.

Ca tratament separat, aplicarea agentului fluorescent anionactiv (Uvitex CF), poate fi realizată în băi acidulate cu acid acetic (pH 4-5). Se poate adăuga şi o cantitate mică de colorant de dispersie albastru-violet, care nuanţează deci albul materialului, pe cale substractivă.

Tratamentul fluorescent poate fi realizat şi după procedee continue, de exemplu: se fulardează cu soluţia de agenţi fluorescenţi, se usucă şi în continuare materialul este supus, pe rame corespunzătoare, operaţiei de termofixare. Unii agenţi fluorescenţi se fixează în timpul uscării, alţii numai sub influenţa temperaturii de termofixare (190°C timp de 20-30 sec.)

O variantă de procedeu continuu (procedeul prin şoc acid), permite folosirea unui volum mic de soluţie de agent fluorescent la fulard, în continuare materialul trecînd prin băi acide, în care are loc fixarea agentului fluorescent.

- Pe materiale din fibre poliesterice. Fibra poliesterică, relativ albă, permite în cele mai multe cazuri aplicarea agenţilor fluorescenţi, fără albire prealabilă.

In procedeele discontinue, baia conţine 1-2% agent fluorescent şi auxiliar de udare, materialul, în prealabil spălat, fiind tratat 30 min. la temperatura de 98°C. Rezultate mai bune sînt obţinute în prezenţa unei cantităţi mici de accelerator, de exemplu Invalon PR.

In procedeu continuu, agentul fluorescent poate fi aplicat în modul următor: se fulardează materialul cu soluţia de agenţi fluorescenţi, se usucă, se termofixează timp de 10-30 secunde, la temperatura de 180-210°C. Aplicarea agentului fluorescent poate fi combinată cu diferite finisări ca: matizare, emoliere, antistatizare, finisare de întărire, etc.

- Pe materiale din fibre poliacrilonitrilice. Agenţii fluorescenţi cationici, de exemplu Uvitex ALN, se aplică în mod asemănător cu coloranţii bazici, deci în băi acidulate de acid sulfuric sau acid fosforic şi acelaşi regim de temperatură, care prevede încălzirea lentă a băii între 88-98°C, pentru asigurarea sorbţiei uniforme. Agenţii de nuanţare cationici, pot fi aplicaţi împreună cu agenţi de emoliere cationici.
Agenţii de nuanţare de dispersie conţin în mod obişnuit adaosuri de tipizare, sau agenţi de dispersare anionici, de unde şi incompatibilitatea cu agenţii emolienţi, cationici.

Scanned with OKEN Scanner

9.5 - Evaluarea gradului de alb

Evaluarea gradelor de alb la textile a devenit o problemă laborioasă, după introducerea agenţilor fluorescenţi de nuanţare optică, în albirea materialelor.

Pentru utilizarea unei formule de grad de alb sînt utile următoarele premize:

- gradul de alb calculat trebuie să corespundă cu impresia vizuală de alb;

- determinarea şi calcularea gradului de alb trebuie să fie realizabile într-un laborator de întreprindere, cu un consum de timp acceptabil.

Franke a comparat 75 formule de grad de alb la hîrtiile nealbite, pentru aprecierea vizuală în baza unui număr mare de observaţii. Pentru domeniul textil s-a plecat de la prelucrarea formelor stabilite pentru materialele nealbite. Ulterior s-au examinat mai multe formule ale unor autori diferiţi, creindu-se şi unele relaţii noi pentru calcul.

Gradele de alb au fost evaluate, pînă în prezent, cu ajutorul formulelor cunoscute, care folosesc formulele de filtrare măsurate: $Rx = A$; $Ry = G$; $Rz = B$, sau nuanţele de culoare standard X,G,Z, sau valorile L, a, b (Hunter).

Valorile gradelor de alb obţinute după diferite formule, evaluiază diferit contribuţiile:

- strălucirii, luminozităţii: $\partial W/ \partial Y$;

- saturaţiei (puterii, intensităţii albăstririi, respectiv îngălbenirii): $\partial W/ \partial S$;

- nuanţei, adică a tentei roşietice sau verzui a albului: $\partial W/ \partial F$.

O altă deficienţă este şi faptul că gradele de alb calculate după diferitele formule sînt redate în mărimi şi unităţi de măsură diferite. Astfel, la 10 unităţi ale valorii de referinţă a strălucirii, luminozităţii, pe scara acromatică, corespund valori diferite, la formule diferite, conform tabelului 9.1.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 9.1

Formula gradului de alb	unităţi ale gradului de alb	$\partial W/\partial Y$
- Hunter şi Stensley	5	0,5
- Berger, Stephanse, Taube	10	1
- Ciba -Geigy	20	2

Majoritatea formulelor gradelor de alb se referă la gradul de alb etalon - 100 - dat de o suprafaţă nefluorescentă, mată, a unei plăci de sulfat de bariu sau oxid de magneziu.

In caracterizarea unei formule a gradului de alb se folosesc, în afara valorii $\partial W/\partial Y$, care determină mărimea unităţii gradului de alb, alte două mărimi: ω şi ϕ

- ω - exprimă raportul dintre contribuţia de alb a saturaţiei, $(\partial W/\partial S)_F$ şi contribuţia de alb a strălucirii, $\partial W/\partial Y$.

$$\omega = \frac{\left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_F}{\frac{\partial W}{\partial Y}} \qquad (9.12)$$

- ϕ - exprimă raportul contribuţiilor de alb a nuanţei $\partial W/\partial F$ şi a saturaţiei, $(\partial W/\partial S)_F$:

$$\phi = -\text{arctg.}\frac{\partial W/\partial F}{(\partial W/\partial S)_F} \qquad (9.14)$$

se ia în raport cu normala dusă la linia de nuanţă neutră F (λ_d = 467 mμ), conform figurii 9.14.

In timp ce valorile lui ω exprimate de formulele gradului de alb enunţate mai sus sînt relativ apropiate, în domeniul ω = 1500-2500, valorile lui ϕ se deosebesc foarte mult. Au rezultat astfel, următoarele valori ale lui ϕ :

ϕ = + 55^o pentru preferinţele de roşu (conform formulei lui Stensley) şi,

ϕ = - 30^o pentru preferinţele de verde (conform formulei lui Berger).

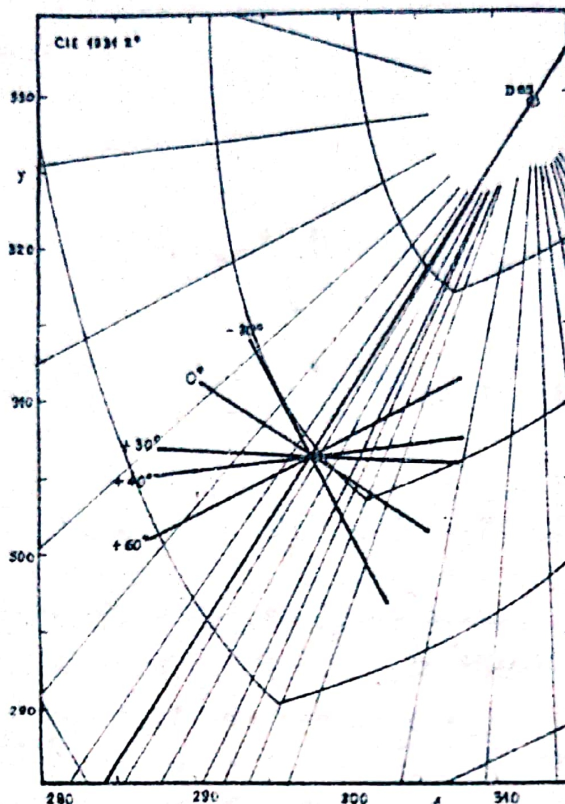


Fig. 9.14

Experienţele de evaluări vizuale corespunzătoare au arătat că preferinţa individuală pentru nuanţe este foarte diferită şi este deplasată pe un domeniu mult mai mare de cît cel indicat, de valorile unghiului ϕ, obţinute după cele două formule.

De aceea este necesară o formulă universal valabilă a gradului de alb, care să ne permită să luăm în considerare preferinţele individuale ale nuanţei, fără a falsifica evaluarea general obligatorie a albului neutru.

Aceasta este posibil cu ajutorul formulei obţinute de E.Granz:

$$W = DY + Px + Qy + C \qquad (9.14)$$

unde:

x,y,z – părţi componente ale nuanţei de culoare şi ale valorii de luminozitate, strălucire de referinţă, pentru o probă măsurată.

P,Q,C – constante.

Constantele C,P,Q, se pot calcula ușor pentru valori determinate ale lui $D = \partial W/\partial Y$ (mărimea unității gradului de alb) și ale lui (raportul contribuțiilor luminozității, strălucirii și a albastrului), pentru orice unghi ϕ, caracterizînd preferința de nuanță:

$$D = \partial W/\partial Y$$

$$P = -(\partial W/\partial Y)\,\omega \frac{\cos(\phi+\eta)}{\cos\phi} \qquad (9.15)$$

$$Q = -(\partial W/\partial Y)\,\omega \frac{\sin(\phi+\eta)}{\cos} \qquad (9.16)$$

$$C = 100(1 - D) - Px_L - Qy_L \qquad (9.17)$$

unde: η - unghiul format cu axa X de către linia lungimilor de undă constante dominante (λ = 467 mμ).

Deci:

$$\eta = \text{arctg}\,\frac{y_L - y_D}{x_L - x_D}, \qquad (9.18)$$

pentru care contribuția de alb a albastrului, trebuie să fie constantă.

x_L și y_L - definesc punctul acromatic D_{65} cu două grade de observare;

x_D și y_D - definesc punctul λ_D de pe linia culorilor spectrale;

ω - definește raportul contribuțiilor la alb, a strălucirii, luminozității și saturației.

La alegerea lui ω trebuie să se ia în considerație faptul că fluorescența este, atît la evaluarea vizuală, cît și la măsurări fotometrice, cu atît mai mare, cu cît conținutul în lumina radiațiilor incidente, a radiațiilor ultraviolete și violete, este mai mare

Experiența a dovedit că evaluările vizuale, coincid cel mai bine cu măsurătorile realizate cu ajutorul fotometrului, la lumina de zi mijlocie, cînd ω = 2150 și $\partial W/\partial Y = 2$.

In tabelul 9.2 sînt indicate valorile lui D,P,Q,C, calculate pentru $\partial W/\partial Y = 2$ și ω = 2150, pentru diferite

preferințe ale nuanței culorii ($\phi = -60^\circ$ - preferință pentru verde, pînă la $\phi = +60^\circ$ - preferință pentru roșu), măsurate în raport cu normala dusă la linia lungimilor de undă de aceiași nuanță (λ_d = 467 $m\mu$). Pentru evaluări generale ale gradului de alb, se preferă valoarea $\phi = +30^\circ$.

Tabelul 9.2.

W/ Y = D = 2
ω = 2150
$\phi = +30^\circ$
P = -227,8
Q = -4960,0
C = 1603,6

Cu ajutorul valorilor din tabelul 9.2 se poate calcula valorile gradului de alb, conform relației 9.14, pentru valorile lui x,y și Y calculate din valorile de filtru, pentru lumina, radiația D_{65} (xenon) și pentru albul absolut (100%), fără strălucire, cu excluderea luciului.

Intr-un detaliu din figura 9.14, pentru un observator 2° (radiație D_{65}) s-a trasat o axă galben-albastră, prin λ_D = 467 $m\mu$. Ea reprezintă axa în lungul căreia se găsesc probele albe. Probele albe cu tentă verzuie se află în direcția lui λ_d = 475 $m\mu$., cele cu tentă violetă, în direcția lui λ_d = 460 $m\mu$.
Sînt trasate ca exemplu cinci unghiuri diferite:-30°, 0°, $+30^\circ$, $+40^\circ$, $+60^\circ$, pentru ϕ la această axă galben-albastră.
Probele cu strălucire, luminozitate constantă, de pe una din aceste drepte unghiulare (drepte corespunzătoare unui unghi), au același grad de alb.

Pentru calcularea gradului de alb corespunzător unui unghi ϕ , se folosesc funcție de el, valorile lui D,P,Q,C, extrase din tabelul 9.2.

Evaluarea vizuală a gradului de alb prezintă însă, următorul dezavantaj: pentru tenta violetă sau verde a unei albiri, nu a putut fi determinată o valoare numerică.
Aceasta a putut fi calculată, cu ajutorul formulei Ciba-Geigy:

$$Nu = N_1x + N_2y + N_3 \quad (9.19)$$

unde valorile lui Nu se calculează cu ajutorul programelor.

Pentru o probă măsurată sînt atribuite 11 domenii diferite de nuanţă (conform figurii 9.15)
Pentru constantele N_1, N_2, N_3 sînt date următoarele valori orientative, normative: N_1 = -1132,00; N_2 = 725; N_3 = 115,45.

Probele, care de exemplu se măsoară în imediata apropiere a lungimii de undă dominantă λ_d = 467 mμ, au tentă albastră. Valorile negative ale lui Nu reprezintă un alb cu tentă violetă, valorile pozitive, alb cu tentă verde.

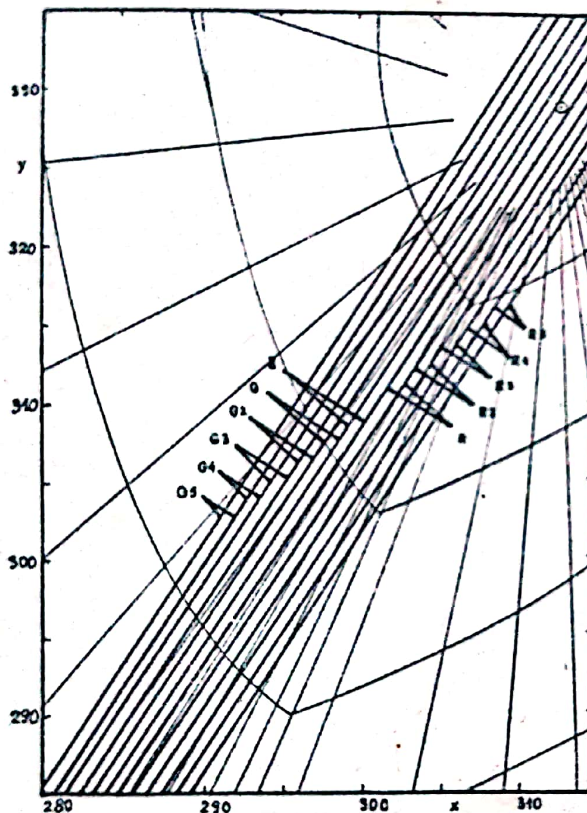


Fig. 9.15

In acest detaliu (fig. 9.15), sînt trasate domenii cu caracteristicile nuanţelor constante, aşa cum corespund determinărilor. Pentru fiecare probă albă poate fi calculat Nu. Prin schimbarea parametrilor N_1,N_2,N_3, pot fi schimbate atît înclinaţia, cît şi distanţa dintre dreptele trasate.

9.6 -Consideraţii practice la reproducerea gradului de alb după o mostră

Problema centrală în folosirea substanţelor de nuanţare optică este obţinerea unui sistem eliberat de efectele metamere.
In primul rînd se propune precizie în realizarea unui grad de alb pe un substrat, identic cu cel al modelului.

Lumina fluorescentă şi cea normală reflectată, sînt din punct de vedere fizic, aditive. Se consideră modelul şi mostra tratată, separat iluminată, cu radiaţii ultraviolete şi componente vizibile ale diferitelor surse de lumină (lumina zilei, lumina unui bec cu wolfram, lumină fluorescentă şi sărurile lor)

Dacă distribuţia spectrală a energiei radiaţiilor ultraviolete este diferită pentru diferite lumini, eficienţa fluorescenţei modelului şi a mostrei tratate trebuie măsurată de-a lungul întregii regiuni de radiaţii ultraviolete (300-400 mμ). Această cerinţă, combinată cu necesitatea identităţii tentei individuale a luminii fluorescente, implică, pentru toate scopurile practice, ca modelul şi mostra tratată să aibă la bază acelaşi agent sau acelaşi amestec de agenţi de nuanţare.

Dacă se consideră cuplul model - material, numai în lumină vizibilă, trebuie avut în vedere fenomenul atenuării albului, care reduce considerabil toleranţa admisibilă a gradului de alb şi a nuanţei.

Etapele care trebuie parcurse în tratamentele cu agenţi de nuanţare optică sînt următoarele:

- Determinarea prin analize a agentului sau a amestecului de agenţi de nuanţare folosiţi în model;
- Stabilirea cu aparatele de măsură, a gradului de alb al modelului;
- Tratarea cu agent de nuanţare optică a materialului

Pentru aplicare, agentul fluorescent trebuie ales funcţie de gradul de alb dorit, nuanţă, proprietăţi de rezistenţă şi uşurinţă de aplicare.
De asemeni, un rol important în alegerea agentului de nuanţare, alături de gradul de alb realizat şi de stabilitatea acestuia, trebuie să-l aibă şi siguranţa că atenuarea optică a lui este minimă.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 10 - FINISARI SUPERIOARE DE NESIFONABILIZARE, A MATERIALELOR CELULOZICE

Tratamente le negifonabilizare oferă posibilitatea obţinerii unor articole din fibre celulozice şi din amestecuri ale acestora cu fibre sintetice, care să prezinte rezistenţă la şifonare, capacitate de autonetezire după spălare, capacitate de revenire din şifonare în stare umedă şi uscată, să prezinte stabilitate dimensională şi de formă, permanenţa dungilor şi pliseurilor, necesitînd eforturi minime pentru întreţinere.

Deci, acest gen de finisări îmbunătăţeşte proprietăţile de confort ale materialelor textile; ele au cunoscut în evoluţia lor trei etape majore:

- etapa tratamentelor de „rezistenţă la şifonare" (antifroiss);
- etapa tratamentelor „spală-poartă" (wash and wear)
- etapa tratamentelor de„presare permanentă" (permanent press sau durable press)

10.1 - Proprietăţi fizico-mecanice şi de structură care intervin în procesele de şifonare şi de revenire din şifonare

Complexitatea mecanismului de şifonare a ţesăturilor din fibre celulozice naturale şi artificiale implică foarte mulţi factori şi tratamentele destinate să reducă sau să elimine acest inconvenient, trebuie să ţină seama şi de structura şi proprietăţile fibrelor, precum şi de corelaţia existentă între proprietăţile tehnologice şi caracteristicile structurale şi modificarea acestora din urmă, în prezenţa agenţilor externi.

10.1.1 - Definirea şifonabilităţii materialelor

In cadrul proceselor de şifonare trebuiesc deosebite două noţiuni distincte:

- rezistenţa la şifonare;
- revenirea din şifonare.

- Rezistenţa la şifonare defineşte capacitatea materirialelor textile de a se opune, într-o măsură mai mare sau mai mică, deformaţiilor la care sînt supuse în timpul şifonării, iar

- revenirea din şifonare defineşte proprietatea, sau capacitatea materialelor care au suferit deformaţii, în special

prin îndoire, de a-şi relua forma şi aspectul iniţial, după încetarea cauzelor care au provocat deformaţiile. Această proprietate a materialelor textile de a reveni la forma iniţială, după îndoire, mai poartă denumirea de neşifonabilitate.

In general, sub aspectul revenirii din şifonare, în ordine descrescîndă, fibrele se clasifică astfel: poliamide, lînă, poliester, mătase naturală, acetatul de celuloză, viscoza, bumbac, in ramie.

Din diagramele prezentate în figura 10.1 - conform studiului lui Meredith, reiese că revenirea elastică a diferitelor fibre scade cu sarcina aplicată şi cu gradul de alungire.

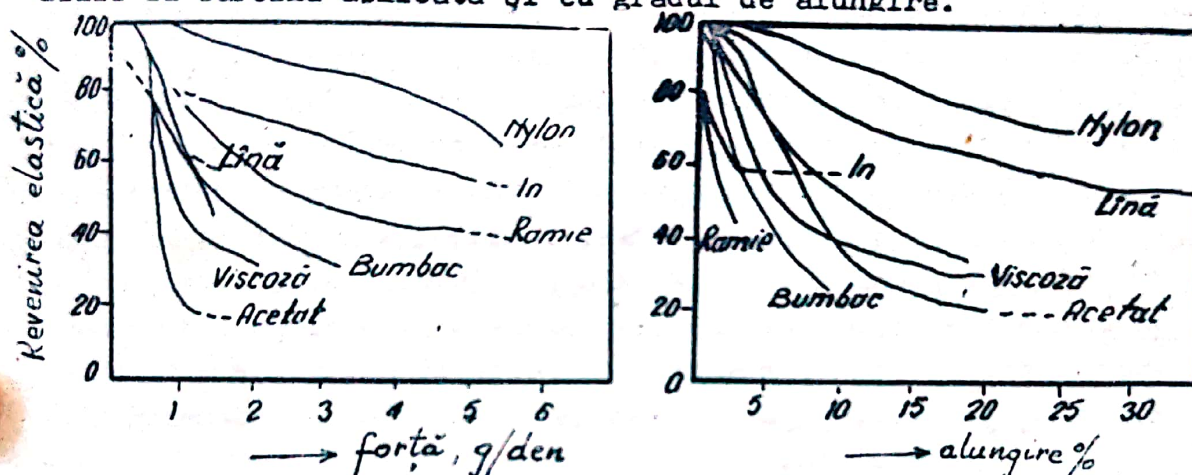


Fig. 10.1 - Revenirea elastică a fibrelor funcţie de sarcină şi de gradul de alungire.

In tabelul 10.1 sînt prezentate valorile revenirii elastice la tracţiune, pentru diferite fibre, la grade diferite de alungire:

Tabelul 10.1

Fibra	2% întindere	5% întindere
Bumbac	74	45
In	65	-
Ramie	52	-
Viscoză	82	52
Mătase acetat	94	73
Mătase naturală	92	70
Nylon	100	98
Lînă	99	89

Fibrele naturale şi artificiale de natură celulozică prezintă slabe proprietăţi de rezistenţă la şifonare şi de revenire din şifonare.

Clasificarea fibrelor naturale şi artificiale după capacitatea de şifonare prezintă o bună corelaţie între proporţiile de zone amorfe şi cristaline şi comportarea la şifonare. Lîna este mai amorfă de cît mătasea naturală (lîna prezentînd catene laterale), viscoza este mai amorfă de cît bumbacul, iar acesta, mai amorf de cît inul. Cu cît proporţia de zone amorfe este mai mare, cu atît fibra este mai puţin şifonabilă, observaţia fiind valabilă numai în domeniul fibrelor naturale.
In cadrul fibrelor artificiale, fibrele polinozice, cu domenii amorfe mai reduse, prezintă o comportare la şifonare superioară, comparativ cu celofibra clasică, cu zone amorfe mai numeroase.

O bună corelaţie se poate stabili între orientare şi comportarea la şifonare. Astfel, în tabelul 10.2 sînt prezentate valorile birefrigenţei şi ale unghiului mediu de orientare, pentru cîteva fibre celulozice naturale şi artificiale, ca măsură a orientării şi valorile capacităţii de relaxare (revenire elastică totală), după o alungire de 5%, timp de 30 secunde.

Tabelul 10.2.

Fibra	$B.10^{-3}$	°	Revenirea elastică (%)
Bumbac	46-54	24-30	57
In	60	5	-
Ramie	74	0	-
Fibră tip çord	41-43	11,5-17	50
Fibră polinozică	36-43	14-23	47
Viscoză clasică	36	28	36-44

In cadrul fibrelor naturale capacitatea de revenire din şifonare scade cu creşterea orientării, bumbacul fiind mai neşifonabil de cît inul, iar acesta, mai puţin şifonabil de cît ramia; aşezarea lanţurilor macromoleculare în spirală, sub un unghi de 24-30^{o}, face ca bumbacul să prezinte o capacitate de relaxare superioară inului şi ramiei.
La fibrele artificiale, în schimb, capacitatea de relaxare creşte cu mărirea gradului de etirare, respectiv, gradul de orien-

Scanned with OKEN Scanner

tare al fibrelor.

Sifonabilitatea materialelor textile celulozice, în afară de structura lor moleculară şi supramoleculară, din care decurg o serie de proprietăţi fizico-mecanice deosebite, va fi influenţată de structura, fineţea şi torsiunea firelor, lungimea şi diametrul fibrei, contextura ţesăturii, anizotropia sorbţiei vaporilor de apă, temperatură, etc.
Astfel, ţesăturile din fire groase şi puţin răsucite, sînt mai puţin şifonabile. Tesăturile cu flotări lungi sînt mai puţin şifonabile de cît ţesăturile cu legătură pînză, cele din fire cardate, mai puţin şifonabile de cît cele din fire pieptănate.

Capacitatea de sorbţie a apei este un factor important în şifonare, cu creşterea umidităţii atmosferice, fibrele devenind mai şifonabile. In prezenţa apei, plasticitatea şi deci şifonabilitatea fibrelor celulozice creşte ca urmare a fixării moleculelor de apă de grupele hidroxilice, ceea ce micşorează energia de interacţiune a grupelor hidroxilice prin legături de hidrogen, între lanţurile macromoleculare. Astfel, viscoza care are capacitatea de sorbţie a apei mai mare de cît acetatul de celuloză este mai şifonabilă, devenind mult mai puţin din şifonare, pe măsura creşterii umidităţii. Capacitatea de sorbţie nu poate fi însă folosită independent pentru aprecierea şifonabilităţii.

Sifonabilitatea se schimbă mult, pentru o fibră dată, prin variaţia temperaturii. Prin creşterea temperaturii, viteza proceselor de relaxare după deformaţii creşte mult, iar şifonarea scade în mod corespunzător.

Ca proprietăţi determinante ale fibrelor, care intervin în mecanismul proceselor de şifonare, se menţionează:

- în rezistenţa la şifonare intervine rigiditatea fibrelor, rezistenţa opusă la deformaţii prin îndoire, fiind cu atît mai mare, cu cît fibrele sînt mai rigide;
- în procesele de revenire din şifonare intervin elasticitatea la tracţiune şi la flexiune şi flexibilitatea fibrelor.

10.2 - Mecanismul şi teoria modernă a şifonării şi revenirii din şifonare

Cînd un produs textil celulozic oarecare este supus acţiunii unei forţe exterioare deformatoare, aşa cum se întîmplă în cazul şifonării, această forţă este transferată asupra fibrelor componente. Măsura în care are loc acest transfer al forţei deformatoare, depinde de geometria sistemului respectiv, însă modul în care reacţionează materialul textil la aceste acţiuni deformatoare, depinde de comportarea fibrelor individuale.

Elementele de structură ale fibrei, macromoleculele, cristalitele,fibrilele sînt supuse acţiunii diferitelor forţe interne (legături covalente, forţe Van der Waals, legături de hidrogen), care determină coeziunea acetora, forma definitivă a fibrei fiind în acea poziţie în cere toate aceste elemente interne se echilibrează.

După cum se ştie, entropia S a unui sistem este determinată de posibilitatea termodinamică W a stării lui, adică de numărul microstărilor prin care poate fi realizată macrostarea respectivă:

$$S = k \ln W,$$

unde K este constanta lui Boltzman.

Probabilitatea termodinamică a stării întinse a catenelor macromoleculare este inferioară faţă de aceea a stării încolăcite. Starea întinsă, respectiv zig.zag, pe care o au moleculele filiforme se datoreşte forţelor intermoleculare, care împreună cu gradul ridicat al asimetriei macromoleculare, contribuie practic timp foarte îndelungat, la menţinerea acestei stări.

Pentru o stare dată, în lipsa unei forţe deformatoare exterioare, macromoleculele celulozice vor adopta microstările cu posibilităţile termodinamice cele mai ridicate, caracterizate prin entropie maximă, echilibrîndu-se toate forţele interne. Cînd unui astfel de sistem dintr-o stare dată se va aplica o forţă exterioară, echilibrul iniţial va fi deranjat. Unele legături sînt rupte, elementele de structură ale fibrelor se orientează în direcţia de acţiune a forţelor deformatoare şi de regulă, se deplasează din poziţia lor iniţială şi pot forma noi legături, în noua poziţie pe care o ocupă, dacă aceasta

este favorabilă formării unor astfel de legături. Aceste procese continuă sub acţiunea forţelor deformatoare, pînă cînd fibra se rupe, sau se formează o nouă stare, în care forţele care acţionează asupra fibrei se echilibrează reciproc. Sub acţiunea forţelor deformatoare, gradul de asimetrie al macromoleculelor creşte, ele fiind îndepărtate şi mai mult de starea încolăcită, cu posibilitate termodinamică şi entropie, maximă. Forţele exterioare deformatoare, care au fost aplicate fibrei, fac parte integrantă din noua stare de echilibru care ia naştere şi, atunci cînd ele încetează a mai acţiona, echilibrul stabilit este din nou deranjat.

Deoarece tensiunile care au acţionat asupra legăturilor interne încetează , aceste forţe de legătură vor căuta să readucă sistemul la o altă configuraţie, corespunzătoare unei noi stări de echilibru, cu o posibilitate termodinamică şi entropie mai mari. Configuraţia fibrei în această stare nouă de echilibru, va fi mai apropiată sau mai îndepărtată de starea iniţială, înainte de a interveni forţa deformatoare. Cu cît această stare finală de echilibru este mai apropiată faţă de starea iniţială, cu atît revenirea din şifonare este mai bună, materialul textil este mai neşifonabil.

Materialele textile celulozice, supuse unor forţe exterioare deformatoare,vor suferi deformaţii care depind de natura (întindere, îndoire), intensitatea, durata acţiunii forţelor, ca şi de condiţiile mediului ambiant, respectiv umiditatea, temperatura, etc.

Dacă intensitatea forţei deformatoare se află sub limita de elasticitate se produc doar deformaţii elastice, reversibile. Depăşind limita de elasticitate, materialul suferă şi deformaţii plastice, ireversibile.

Deformaţia unui material textil celulozic, la flexiune şi la întindere, poate fi considerată ca fiind constituită din următoarele trei componente:

- deformaţia elastică imediată ($\mathcal{E}_1$);
- deformaţia reversibilă cu recuperare elastică întîrziată ($\mathcal{E}_2$);
- deformaţie plastică ($\mathcal{E}_3$).

Deformaţia totală este: $_T = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3$, sau:

$$D_T = D_1 + D_2(1 - e^{-\lambda t}) + D_3 t$$

în care: λ = o constantă caracteristică a fibrei;
t = timpul de acţionare a forţei.

In figura 10.2 este redată desfăşurarea procesului de deformare şi revenire din deformare a unui material elasto-plastic, supus unei tensiuni constante σ, în perioada t_1-t_2.

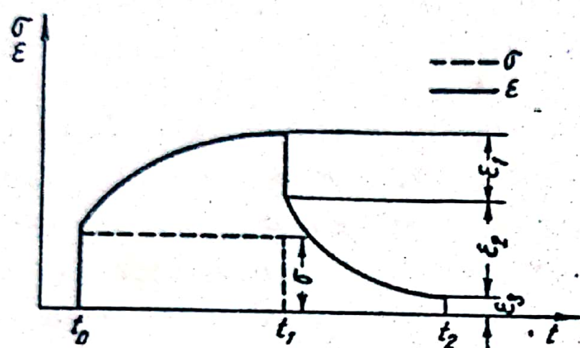


Fig. 10.2 - Curbele $\varepsilon_T = f(t)$, la un material elastoplastic

După cum rezultă din această figură, în momentul în care începe să acţioneze forţa (timpul t_o), materialul suferă o deformaţie elastică instantanee (imediată). După aceasta, odată cu prelungirea timpului de acţionare a forţei, adică în perioada de timp t_1-t_o, deformaţia creşte. In acest timp iau naştere def deformaţii elastice cu recuperare întîrziată şi deformaţii plastice remanente. După încetarea forţei (timpul t_1), revenirea la dimensiunile iniţiale se desfăşoară în două etape: deformaţia elastică instantanee dispare odată cu încetarea acţiunii forţei, iar deformaţia încetinită dispare treptat. In funcţie de timpul de revenire t_2, se poate determina deformaţia plastică remanentă.

10.2.1 - Deformaţia elastică imediată

Ea dispare complet cu suprimarea forţei care a provocat-o. Sub acţiunea unei forţe exterioare slabe, catenele macromoleculare celulozice pot fi uşor deformate, fără schimbarea structurii lor interne, sau a poziţiilor lor relative. Se presupune că deformaţia elastică totală este o consecinţă a „alungirii"legăturilor interatomice dintre molecule, a modificării

unghiurilor de valenţă şi a alungirii legăturilor intermoleculare de hidrogen, van der Waals etc. Valoarea alungirii legăturilor intermoleculare este de 15-20%. In timpul deformaţiei elastce imediate, numai cîmpul intramolecular va fi deranjat. (distanţele interatomice şi unghiurile de valenţă). In acest caz substanţa va absorbi o cantitate de energie potenţială care va provoca tensiuni interne, pentru echilibrarea forţei exterioare. Cînd acete forţe dispar, tensiunile interne vor interveni ca forţe ce vor readuce moleculele la starea lor iniţială.

Recuperarea elastcă instantanee a formei sau a dimensiunulor datorită elastcităţii adevărate sau ideale, constituie partea cea mai importantă din recuperarea totală, care rămîne totuşi destul de slabă pentru fibrele celulozice. Dacă ea ar fi 100%, ar rezulta o rigiditate şi fragilitate a materialului textil, în detrimentul rezistenţelor sale fizico-mecanice: rezistenţa la tracţiune, la sfîşiere şi abraziune.

10.2.2 - Deformaţia reversibilă cu recuperare elastică întîrziată

Tensiunile interne produse prim absorbţie de energie potenţială şi care reduc materialul la poziţia iniţială, nu încetează brusc. Aceste tensiuni se exercită mai întîi asupra legăturilor atomice, mai scurte, de-a lungul macromoleculelor şi apoi asupra legăturilor intermoleculare. Suprimarea forţei exterioare anulează în primul rînd tensiunile interatomice, însă legăturile intermoleculare, nu se anulează instantaneu. Din cauza zonelor amorfe, în care dispunerea macromoleculelor nu este regulată, iar legăturile intermoleculare sînt variabile tensiunile se menţin şi nu dispar de cît cu timpul. Viteza de relaxare sau de anulare a tensiunilor intermoleculare creşte repede cu temperatura, deoarece în acest caz restabilirea echilibrului se realizează prin mişcarea termică a părţilor de atene macromoleculare şi a macromoleculelor.

10.2.3 - Deformaţia plastică

Deformaţia plastică este ireversibilă şi se produce prin alunecarea catenelor macromoleculare, unele în raport cu altele şi stabilirea lor în noile poziţii. Partea din forţa absorbită prin deformare este transformată în căldură care se pierde în mediu ambiant, astfel încît tensiunile interne, energia neesară pentru revenirea la starea iniţială, vor lipsi.

La şifonarea prin îndoire se produce doar o uşoară tindere, care nu afectează de cît macromoleculele din zonele amorfe, coieziunea dintre zonele cristaline fiind mult prea mare pentru ca ele să poată aluneca unele în raport cu altele.

Se consideră că cele trei tipuri de deformaţii au loc într.un sistem mixt, cristalin şi amorf, care comportă o parte ce reacţionează în mod elastic şi una ce se deformează plastic şi care posedă proprietatea de a fixa cel puţin parţial acţiunea forţei exterioare, sub forma tensiunilor interne reversibile. Un asemenea sistem trebuie să posede următoarele trei elemente structurale:

- domenii flexibile, dar elastice, care fac posibilă deformarea;
- domenii fixe, cu rigiditate internă, în care domeniile flexibile sînt puternic ancorate şi unde tensiunile interne pot să se producă sub influenţa unei forţe deformatoare;
- o reţea de legături labile, capabile să menţină momentan, schimbările de formă şi tensiune.

Particularizînd la fibrele celulozice, zonele cristaline joacă rolul elementelor fixe şi rigide, în timp ce reţeaua flexibilă şi elastcă este formată din catene moleculare, situate între crstalite, într-un mod mai mult sau mai puţin regulat (zone amorfe). Cum în macromoleculele din zonele cristaline atomii ocupă poziţii imuabile, unii în raport cu alţii, ele au posibilitatea să înmagazineze energie potenţială şi în consecinţă o posibilitate pentru elasticitatea adevărată, datorită tensiunilor interne. Aceste tensiuni sînt menţinute de reţeaua de legături labile, care în fibrele celulozice sînt constituite din legături de hidrogen. Stabilitatea acestor legături transversale în regiunile amorfe şi dezordonate este foarte variabilă, ea depinde de distanţa dintre grupele hidroxilice vecine, de prezenţa corpurilor care frînează mobilitatea atomilor şi repartiţia segmentelor rigide şi suple. Intensitatea acestor legături variază de asemenea cu regularitatea lor de repartiţie şi cu temperatura. Forţele secundare variabile şi mai reduse din zonele amorfe, permit alunecarea unor părţi de catene, sau chiar a catenelor macromoleculare unele în raport cu altele, dînd naştere la deformaţii plastice ireversibile.

10.3 . - Principiile fundamentale şi concepţiile privind realizarea neşifonabilităţii materialelor celulozice

Principiul fundamental care stă la baza tuturor materialelor din fibre celulozice constă în diminuarea plasticităţii şi creşterea elasticităţii, prin stabilizarea structurii fibrelor, legînd unele de altele elementele care au tendinţa să alunece cînd sînt supuse unor forţe deformatoare.

Acest lucru se realizează prin legarea mutuală a elementelor care au tendinţa să alunece unele în raport cu altele.

Mijloacele prin care se realizează acest principiu constau, fie în umplerea spaţiilor libere şi a porilor existenţi în fibre cu un corp solid elastic, fie prin reticulare, legînd catenele macromoleculare celulozice, prin punţi transversale covalente.

In ambele cazuri se diminuiază libertatea de mişcare a macromoleculelor, creşte rezistenţa la deformaţii plastice şi puterea de revenire la starea iniţială (elasticitatea)

Aplicaţiile practice folosite, actualmente se bazează pe una din următoarele trei metode:

- Tratarea în condiţii adecvate şi controlate cu răşini sintetice condensate „în situ" în interiorul fibrelor;
- Reacţia de condensare a unor agenţi chimici cu celuloza;
- Reacţia chimică a unor agenţi chimici care posedă două sau trei grupe reactive şi capabile de a introduce între catenele macromoleculare celulozice, punţi transversale covalente.

Procedeele de tratare neşifonabilă a materialelor din fibre celulozice s-au bazat mult timp pe principiile folosirii unor produse cu o tendinţă pronunţată de a forma structuri macromoleculare tridimensionale, chiar în absenţa unui suport textil. Pornind de la această constatare s-a emis ipoteza că efectul de reducere a şifonabilităţii, s-ar datora unei depuneri de răşină sintetică cu structura tridimensională, în interiorul fibrelor. Această teză a fost abandonată şi înlocuită cu ipoteza legăturilor transversale în urma constatării că anumite produse cu tendinţe pronunţată de a forma răşini tridimensionale în fibre, nu duc la nici un efect de neşifonabilizare, în schimb altele, care sînt incapabile de a forma polimeri tridimensionali, duc la proprietăţi neşifonabile excelente.

Scanned with OKEN Scanner

Teoria reticulării a fost imaginată pentru prima dată de Meunier la reacția celulozei cu formaldehidă, cu formarea de punți metilenice. Această teorie a fost lărgită pe baza lucrărilor lui Cameron și Morton care demonstrează că toți reactivii care au ca efect creșterea nesifonabilității sînt di sau polifuncționali, capabili de a forma legături transversale cu celuloza. Concluziile lor au fost stabilite pe baza scăderii îmbibării cu apă și a solubilității unor esantioane de mătase vegetală, tratate cu rășini ureo-formaldehidice sau precondensate de melamină-formaldehidă sau cu formaldehidă sau glioxal.
In favoarea legăturilor transversale pledează și rezultatele lui Steele și Giddinge, care au găsit că dimetilolureea mărește unghiul de revenire din șifonare într-unmod mult mai pronunțat decît monometilol ureea.Același fenomen se observă la compușii de cicloetilenuree: dimetilol etilenureea conferă țesăturilor din fibre celulozice un pronunțat caracter de neșifonabilitate, pe cînd produsul similar, cu caracter monofuncțional, N-metil N'-metilol etilenureea conferă un caracter neșifonabil cu totul neînsemnat.

Foarte multe produse folosite la tratarea materialelor din fibre celulozice au proprietatea de a forma dimeri și trimeri, prin reacție cu ele însile. Acești compuși cu grad de polimerizare mai ridiact pot intra în constituția legăturilor transversale formate între macromoleculele celulozei. Lungimea punților transversale are o importanță deosebită asupra efectului final al tratamentului de neșifonabilizare aplicat.

Polimerii formați în condițiile de mai sus contribuie la îmbunătățirea proprietăților elastce ale fibrelor, însă formarea de polimeri în fibră, fără formarea de legături transversale covalente, contribuie într-o măsură cu totul neînsemnată la modificarea elasticității fibrei, așa cum au arătat lucrări efectuate pe fibre de bumbac acetilate.

Uneori se acordă o importanță deosebită legăturilor de hidrogen în explicarea realizării efectului de neșifonabilizare Astfel, J. Marsh, fără a exclude posibilitatea reacției aminoaldehidelor cu celuloza, prin formarea de legături covalente, arată că nu este necesar ca neșifonabilitatea să fie atribuită existenței unei reacții chimice între celuloză și rășină, căci legăturile de hidrogen și formarea unei rețele împîslite și

elastce între catenele macromoleculare sînt suficiente pentru explicarea efectului final negifonabil obţinut.

In realizarea efectului de negifonabilizare concură acţiunea combinată:

- a legăturilor de hidrogen existente în mod normal între atenele macromoleculare adiacente ale celulozei şi a celor formate prin acţiunea căldurii în timpul condensării;

- a legăturilor de hidrogen care se pot stabili între răşina tridimensională şi grupele hidroxilice ale celulozei;

- a unei depuneri de polimeri tridimensionali în zonele mai accesibile ale fibrei, care contribuie şi ea la stabilizarea structurii ei.

Alte lucrări consemnează şi posibilitatea formării de legături covalente între răşina tridimensională depusă şi celuloză. In baza datelor experimentale se poate afirma că la produsele clasie pe bază de derivaţi de uree sau melamină şi aldehidă formică, caracterizate printr-o pronunţată tendinţă de autopolimerizare, respectiv autopolicondensare, nu este exclusă posibilitatea legării polimerilor formaţi în fibră, cu grupele funcţionale ale celulozei, prin legături covalente.

Răşinile reactante pe bază de cicloetilenuree sau alte produse sămilare ocupă o poziţie de mijloc. Se consideră că efectele obţinute prin tratarea acestor produse se bazează pe tratarea cu aceste produse se bazează pe formarea de legături transversale între macromileculele celulozei. Paralel cu aceasta are loc şi o oarecare autopolicondensare în formarea de compuşi lineari, care intră în structura legăturilor transversale.

La reticulanţii folosiţi la tratarea neşifonabilă a materialelor din fibre celulozice se consideră că fenomenele de auto polimerizare sînt cu totul neglijabile din punct de vedere practic, deşi în principiu la unii, nu este exclusă şi o oarecare tendinţă de formare a unor compuşi cu greutate mai mare.

Dificultăţile în stabilirea unei teorii valabile şi definitive constau printre altele în complexitatea materiei, în faza amorfă care se pretează la analiză puţin, în numărul şi diversitatea agenţilor de finisare, la accesibilitatea neuniformă a acestora în structura fibrelor, în caracterul heterogen al reacţiilor şi în semimposibilitatea de a situa, cu mijloace actuale, localizarea exactă în edificiul fibros a reacţiilor.

10.4 - Consideratii privind localizarea în structura fibrelor a reacţiilor care se produc în timpul tratamentelor de neşifonabilizare

Fibrele celulozice naturale şi artificiale prezintă o serie de diferenţieri structurale care se reflectă în starea mai mult sau mai puţin ordonată a structurii fibrilare, de care depind variaţiile locale a ordinii laterale şi prin aceasta aranjarea şi densitatea de împachetare a materialului celulozic, la scară supramoleculară. Omogenitatea unui tratament de neşifonabilizare şi prin aceasta însăşi proprietăţile conferite articolelor tratate depind de regularitatea de repartiţie a agenţilor de finisare în fibră şi de la o fibră la alta.
Sub acest aspect al localizării reacţiilor care se produc în în timpul tratamentelor de neşifonabilizare interesează în primul rînd accesibilitatea şi reactivitatea fibrelor celulozice la diferite nivele structurale.

Localizarea reacţiilor în edificiul structural al uneia şi aceleiaşi fibre va depinde de o serie de factori, cum ar fi natura agentului de tratare (mărimea moleculei, stabilitatea agentului de tratare) condiţiile de aplicare (concentraţia, temperatura, durată), starea fibrei (umflată sau neumflată).

Dacă ne referim la unitatea structurală elementară a macromoleculei de celuloză, opiniile cercetătorilor sînt diferite, în ceea ce priveşte reactivitatea şi accesibilitatea celor trei grupări hidroxilice libere. După unele teze, hidroxizii secundari de la C_2 şi C_3 sînt mai reactivi, iar altele susţin că hidroxilii secundari de la C_6 sînt cei ce participă în reacţiile chimice. Datele experimentale apărute în literatura de specialitate în ultimul timp, nu sînt concludente, dar tind să demonstreze valabilitatea ultimii ipoteze, în mai mare măsură. Cîteva exemplificări sînt edificatoare în acest sens.

Se consideră că accesibilitatea selectivă rezultă din prezentările selective ale unor grupe hidroxil la suprafaţa unităţilor microstructurale ale celulozei, iar acestea la rîndul lor, sînt interpretate a reflecţii ale naturii şi gradului de ordine în interiorul unităţilor microstructurale.

Concluziile privind accesibilitatea selectivă a celor trei grupe hidroxilice au fost stabilite pe baza rezultatelor obţinute prin acţiunea hidroxidului de sodiu de concentraţie

variabilă, asupra bumbacului şi hidrocelulozei (tabelul 10.3)

Tabelul 10.3

	Accesibilitatea relativă în:			
	NaOH 1N		NaOH 4N	
	$/OH_6/$ / $/OH_2/$	$/OH_3/$ / $/OH_2/$	$/OH_6/$ / $/OH/_2$	$/OH_3/$ / $/OH_2/$
Bumbac - celuloză I	0,74-0,73	0,35-0,28	1,01	0,34
Bumbac-celuloză II	0,61-0,56	0,61-0,64	0,49	0,64
Hidroceluloză	0,64-0,56	0,32-0,30	0,70	0,51

In cazul tratării fibrelor celulozice cu formaldehidă, la reticulare participă în primul rînd grupele hidroxil din poziţia C_6, a unităţii anhidroglucozidice, raportul participării celor trei grupe hidroxilice $C_2:C_3:C_6$ fiind de 0,1:0,1:1,0. în anumite condiţii tinzînd spre un raport limită 0,2:0,2:1,0.

La tratarea bumbacului cu produse pe bază de trimetilolmelamină şi trimetilolmelamină metilată (trimetoximetilmelamina) distribuţia volumului de reacţie la cei trei hidroxili ai unităţii uscat sau umed, de gradul de substituţie, care la rîndul său este funcţie de stabilitatea produsului în mediu acid. Tabelul 10.4 prezintă tocmai gradul de substituţie a hidroxililor, în bumbacul tratat cu cele două produse:

Tabelul 10.4

Răşină	Condensare	Grad de substituţie (DS), la		
		Hidroxilii primari (C_6)	Hidroxilii secundari (C_2+C_3)	Gradul de substituţie total.
Trimetilol-melamină	umedă	0,025	0,016	0,041
Trimetilol-melamină	uscată	0,073	0,085	0,158
Trimetilol-melamină metilată	uscată	0,090	0,208	0,298

Se observă că volumul reacţiei este mult mai mare în cazul condensării răşinii la temperatură înaltă, de cît în cazul condensării umede. Deosebirea substanţială în gradul de substi-

ţie între cele două materiale condensate în stare uscată, (DS = 0,16, respectiv DS = 0,30) se atribuie faptului că trimetoximetilmelamina este mai stabilă în condiţii acide şi pătrunde mai bine în zonele accesibile ale celulozei, de cît trimetilolmelamina nesubstituită, care formează particole coloidale, în mediu acid, mult prea mari pentru a pătrunde în fibră.

Datele de mai sus relevă faptul că la un grad de substituţie scăzut (cazul condensării umede), volumul maxim al reacţiei este la C_6. Distribuţia volumului reacţiei între hidroxilii secundari (C_2) şi (C_3) nu este dată, dar se afirmă că hidroxilul de la C_3 este cel mai puţin reactiv. Din această cauză se consideră că la gradul de substituţie DS = 0 – 158, reacţia se desfăşoară preferenţial la hidroxilul C_6. Astfel, ordinea aparentă a reacţiei răşinilor cu hidroxilii celulozei, sugerată de aceste date este $C_6 > C_2 > C_3$, la grade de substituţie mici, în timp ce la grade de substituţie mari, ordinea este $C_2 \geq C_6 > C_3$.

Gonzales şi Benerito arată că la tratarea celulozei cu compuşi de cicloetilenuree, dintre aceştia, dimetilol-dihidroxi etilen ureea preferă reacţia cu grupele hidroxilice secundare, în schimb ce dimetilol etilen ureea, cu grupele hidroxilice primare.

In edificiul structural al fibrelor celulozice, macromoleculele formate din unităţile anhidro-D-glucozidice, există sub formă fibrilară. Mai multe fibrile elementare se compactizează pentru a forma microfibrile. Soluţiile apoase pot să pătrundă în microfibrile, aglomerîndu-se între fibrilele elementare cristaline şi se admite că agenţii reactivi, care nu au o mărime a moleculei mare, aplicate din apă, atît în cazul reticulării uscate cît şi umede, pătrund în domeniile care înconjoarăfibrilele elementare, unde reacţionează cu grupele hidroxilice ale lanţurilor macromoleculare.

Ca reacţie model pentru evidenţierea locurilor de reacţie s-a ales reacţia bumbacului cu N-metilol cloracetamidă, pentru starea uscată a fibrei, sau cu clorură de cloracetil, pentru starea umflată a fibrei. Bumbacul astfel modificat a fost tratat cu iodură de potasiu. Reacţiile care au loc sînt prezentate în continuare.

– La tratarea cu N- metilol cloracetamidă:

şi cele cu accesibilitate mare (zona N şi C), sau mijlocie (zona B), zonele A fiind afectate în măsură cît mai mică.

La fibrele artificiale hidrat celulozice, deosebirile structurale, datorate mecanismului lor de formare, dintre care structura neuniformă în secţiune transversală are o influenţă deosebită în repartiţia reacţiilor agenţilor de finisare negifonabilă.

Astfel, în cazul fibrelor celulozice artificiale clasice, admiţînd structura „miez-înveliş", învelişul posedă un grad mai ridicat de orientare uniaxială, de cît miezul, dar gradul de orientare laterală este mai redus de cît în miez. Orientarea laterală fiind mai redusă în înveliş, va exista un număr mai ridicat de grupe hidrofile hidroxilice accesibile. In schimb, capacitatea de umflare a învelişului este considerată ca fiind mai redusă de cît în miez, datorită zonelor amorfe mai mici, comparativ cu cele de miez.

Considerînd aceste două caracteristici structurale, se poate afirma, că în funcţie de condiţiile specifice de tratare negifonabilă, localizarea volumului maxim al reacţiilor va avea loc în acele zone (miez sau înveliş), în care caracteristicile mai sus amintite se vor pune mai mult în valoare şi vor fi mai favorabile reacţiilor, în timpul tratamentelor de negifonabilizare

Pînă aici s-a arătat pe scurt modul în care ar putea influenţa structura fibrei, localizarea reacţiilor în finisarea negifonabilă, cum însă scopul final al oricărui tratament negifonabil este de regulă îmbunătăţirea proprietăţilor de negifonare a materialelor textile finisate, de regulă ţesături, se pune problema modului de repartiţie şi localizarea agenţilor de finisare în aceste sisteme geometrice complexe, la baza comportării cărora vor sta firele, respectiv fibrele.

Este evident însă, că rezultatele obţinute pe fibre individuale nu pot fi transpuse în totalitate fibrelor din fire şi nici cele obţinute pe fire individuale nu pot fi transpuse la ţesături, din cauza numărului mare de factori care intervin.

Astfel, localizarea agenţilor de finisare pentru condiţii constante de aplicare, va depinde de fineţea firelor, fineţea fibrelor componente, torsiunea firului, desimea şi contextura ţesăturii, gradul de acoperire etc.

Dacă ne referim la agenţii de finisare, la catalizatorul folo-

Scanned with OKEN Scanner

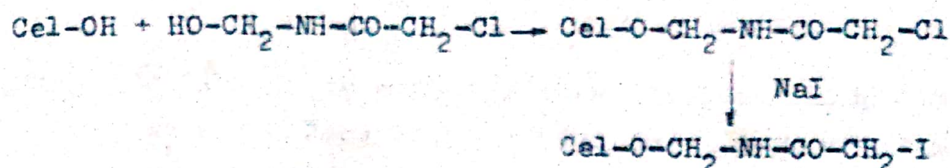
genţilor de reacţie în locurile care prezintă o diferenţiere mai pronunţată în fibrile şi o accesibilitate mai ridicată. Pătrunderea agenţilor de tratare pînă la nivelul fibrilelor elementare nu este valabilă pentru toţi agenţii de finisare. Astfel, s-a observat că moleculele din dimetilolurea aplicate în tratamentele de neşifonabilizare, nu pătrund de cît pînă la nivelul lamelelor.

S-a emis ipoteza că localizarea, repartizarea legăturilor transversale care se formează în fibră, în procesul de tratare este dependentă de starea fibrei, uscată sau umflată, în momentul formării acestor legături.

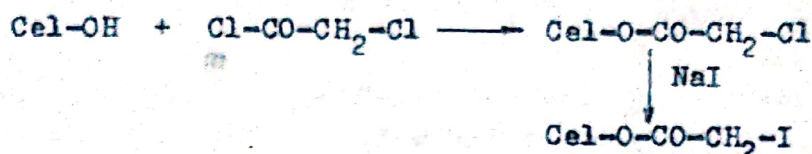
In procesele obişnuite de tratare, materialul textil uscat în prealabil, este impregnat, din nou uscat şi supus unui tratări termice. S-a observat că în timpul uscării, soluţia cu care a fost îmbibată fibra difuzează din zonele cu un grad mai ridicat de ordonare a structurii, către zonele mai dezordonate şi ca atare se admite că legăturile transversale se formează în primul rînd, în zonele cele mai dezordonate - amorfe. In cazul tratării în stare udă şi umflată, legăturile transversale vor fi situate în zonele cu un grad de ordonare mediu. In aceste condiţii, în zonele amorfe, complet dezordonate, distanţele între macromolecule sînt atît de mari, încît moleculele produselor de tratare sînt prea scurte pentru a putea forma legături transversale. Modificarea intensităţii benzii de absorbţie în radiaţii infraroşii, de la 900 cm^{-1}, care corespunde zonelor mai puţin ordonate din fibrele celulozice, indică aceste zone, drept principalele locuri pentru reacţiile care au loc în timpul tratamentelor de neşifonabilizare.

In localizarea şi repartizarea agenţilor de finisare neşifonabilă, trebuie ţinut seama şi de unele aspecte de structurămorfologică a fibrelor celulozice. Astfel, după teoria structurii bilaterale a bumbacului, elaborată de Kassenbeck, în pereţele secundar tipurile de asociaţii fibrilare se modifică conform schimbărilor în densitatea de împachetare.

Este clar că aceste diferenţieri de accesibilitate date în ultimă instanţă de gradele diferite de împachetare a elementelor structurale se vor răsfrînge asupra localizării reacţiilor de reticulare din timpul tratamentelor de neşifonabilizare, şi este de presupus că zonele cu volum maxim al reacţiilor, vor



- La tratarea cu clorură de cloracetil:



După introducerea în structura fibrei modificate cu unul din produsele de mai sus, a elementului iod cu o capacitate mare de dispersare a electronilor şi după o scindare mecanică a materialului fibros, s-au obţinut la microscopul electronic imagini cu benzi de structură, a căror grosime corespunde lăţimii fibrilelor elementare.

In figura 10.3 este redată o astfel de imagine, a bumbacului modificat cu N-metilol cloracetamidă, în care porţiunile negre, care evoluiază de-a lungul sensului fibrei indică domenii le densităţii ridicate de reacţie, iar benzile mai deschise dintre ele corespund fibrilelor elementare inaccesibile.



Fig. 10.3 - Imaginea la microscopul electronic a bumbacului modificat cu N-metilol cloracetamidă, după tratare cu NaI.

Pe lîngă această înglobare, relativ uniformă, în cadrul aceluiaşi preparat s-au observat aglomerări preferenţiale a a-

Scanned with OKEN Scanner

sit şi la condiţiile de aplicare şi acestea vor influenţa localizarea reacţiilor printr-o întreagă serie de factori, ca: mărimea moleculelor, stabilitatea produselor, regimul termic de uscare care este legat de fenomenele de difuzie şi migrare în materialul textil, condiţiile de condensare (în stare uscată sau umedă).

Rezultă că procesul de tratare negifonabilă a unei ţesături se desfăşoară sub influenţa combinată a unui complex de factori şi cum este de aşteptat, localizarea şi repartiţia agenţilor de finisare în fibre, fire, ţesături, nu va fi uniformă, fapt dovedit de altfel,printr-un mare număr de studii apărute în literatura de specialitate.

Deosebit de interesante sînt în acest sens şi studiile efectuate de I.C.T. pentru tratarea unei ţesături de bumbac cu o răşină uree-formaldehidică.
In cadrul unui fir de bumbac extras din această ţesătură, s-au găsit fibre nereticulate, parţial reticulate şi reticulate, aşa cum arată imaginile din figurile 10.4, 10.5 şi 10.6, obţinute la microscopul electronic.
Mai mult, s-a putut demonstra că fibre din acelaşi fir, infinit de apropiate unele de altele au fost reticulate în mod diferit, fapt deosebit de bine evidenţiat de imaginea din figura 11.7.
Aceleaşi rezultate s-au obţinut folosind ca agent de finisare dimetilol-dihidroxi etilen ureea, aplicat prin procedeul de tratare negifonabilă la umed.



Fig. 10.4 - Secţiune într-o fibră de bumbac tratată cu răşină ureo-formaldehidică şi nereticulată. Microscopie electronică, mărire x 1200.

Scanned with OKEN Scanner

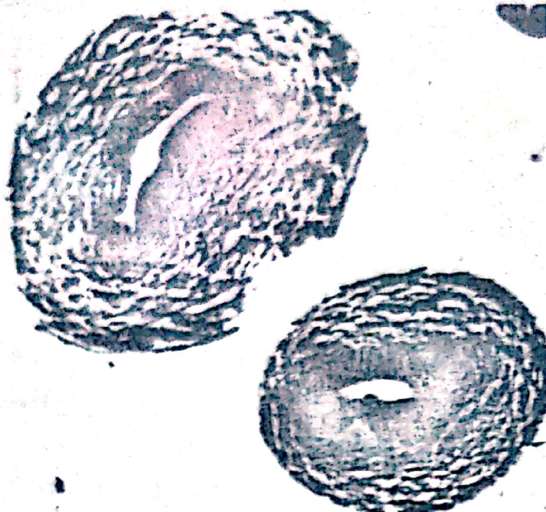


Fig. 10.5 - Secţiune prin-tr-o fibră de bumbac tratată cu răşină ureo-formaldehidică şi parţial reticulată.



Fig. 10.6 - Secţiune într-o fibră de bumbac tratată cu răşină uereo-formaldehidică total reticulată.

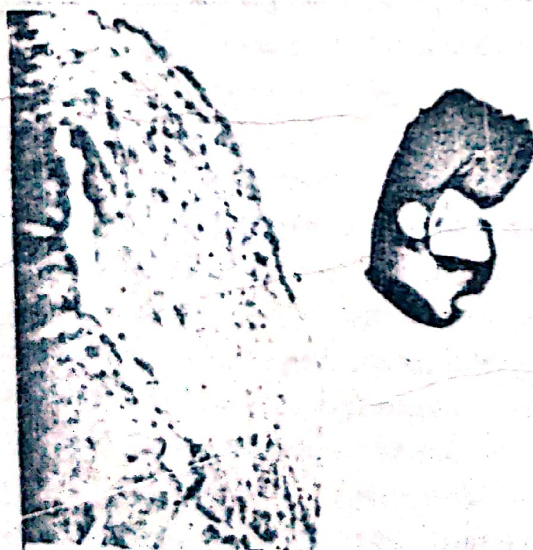


Fig. 10.7 - Secţiune în fibre de bumbac infinit apropiate, reticulate diferit, în urma tratării cu răşină ureo-formaldehidică.

Scanned with OKEN Scanner

Reticularea fibrelor poate fi:

- uniformă, în toată secţiunea transversală;
- localizată în straturile exterioare ale secţiunii transversale;
- localizată în straturile interioare ale secţiunii transversale.

Punctele de vedere ale cercetătorilor sînt destul de diferite, în ceea ce priveşte influenţa reticulării în zonele mai sus amintite, asupra relaţiei dintre proprietăţile de negifonabilizare şi caracteristicile fizico-mecanice.

Astfel, după cercetările lui Kato, dacă răşina este localizată numai în straturile exterioare ale secţiunii transversale ale fibrei, revenirea din şifonare este mai bună de cît în cazul unei distribuţii uniforme în toată secţiunea.

Valko, la rîndul lui, demonstrează că prezenţa răşinii în straturile exterioare influenţează favorabil relaţia dintre revenirea din şifonare şi rezistenţa la tracţiune, iar într-o cercetare mai recentă, Willard Tesoro şi Valko arată că deplasînd agenţii de reticulare de pe suprafaţa fibrei şi reticulînd „miezul", are loc o îmbunătăţire apreciabilă a rezistenţei la abraziune.

Alte cercetări, sintetizînd procesele de migrare şi de difuzie, din timpul tratamentelor de negifonabilizare, demonstrează că o distribuţie neuniformă a răşinii în fibre şi deci şi în fire şi ţesături, au efecte negative asupra proprietăţilor de revenire din şifonare şi constituie şi dezavantaje asupra proprietăţilor fizico-mecanice.

Problema localizării şi distribuţiei agenţilor de tratare negifonabilă în structura fibrelor celulozice este departe de a fi pe deplin clarificată, iar datele privind modul în care diferiţi parametri ai procesului de tratare influenţează această distribuţie, sînt relativ puţine şi de multe ori contradictorii.

Un pas important în îmbunătăţirea proceselor de tratare negifonabilă, a relaţiilor dintre proprietăţile de negifonabilizare şi indicii fizico-mecanici se poate realiza tocmai prin cunoaşterea aprofundată a acestor fenomene şi dirijarea lor şi a reçaţiilor de reticulare, în sensul obţinerii efectelor optime.

Scanned with OKEN Scanner

10.5 - Produse de tratare negifonabilă

In prezent există o multitudine de produse chimice destinate tratării negifonabile a materialelor din fibre celulozice și din amestecurile acestora cu fibre artificiale și sintetice.

Un produs de tratare negifonabilă trebuie să satisfacă următoarele condiţii:

- efecte negifonabile cît mai ridicate;
- reticulare controlată;
- stabilitatea apretului la clor;
- stabilitatea apretului la hidroliză;
- influenţă nulă asupra vopsirilor;
- rentabilitate şi metode de aplicare simple.

Pînă în prezent nu s-a reușit să se obţină un produs care să satisfacă toate condiţiile pe care trebuie să le posede pentru tratare negifonabilă. Dintre cele existente, cel mai mult s-au impus produsele pe bază de 2-imidazolidonă (1,3 diizo ciclopentan-2 onă), fiind folosite aproape în exclusivitate pentru procedeele de tratare permanent-press.

10.5.1. - Clasificarea produselor de tratare negifonabilă

Din punct de vedere istoric, bazat pe desvoltarea cronologică a tratamentelor de negifonabilizare, produsele utilizate se pot împărţi în trei clase: răşini termorigide, răşini termoreactive şi produse liniare sau reactanţi.

Funcţie de structura chimică a produselor, clasificarea se poate stabili ţinînd cont de prezenţa sau absenţa azotului din molecula lor, în:

- A. - produse cu conţinut de azot în moleculă;
- B. - produse fără azot în moleculă.

A. - Produse cu conţinut de azot în moleculă:

1. compuşi ureo-formaldehidici { simpli / modificaţi }

2. compuşi melamino-formaldehidici { simpli / modificaţi }

3. rășini ciclice reactive pe bază de uree modificată
   - derivați de etilenuree
   - derivați de acetilenuree
   - derivați de propilenuree
   - derivați de triazonă

4. compuși derivați de etilen-imine;
5. compuși derivați de carbamați și dicarbamați.

B. Produse fără azot în moleculă:

1. aldehide;
2. acetali;
3. policlormetileteri;
4. clorhidrine;
5. compuși cu grupe oxiranice;
6. compuși sulfonici simetrici și asimetrici;
7. compuși sulfonium-betaine.

Există și o clasificare tehnologică, care ține seama de starea fibrelor în timpul reticulării sau condensării, stare care poate fi: uscată, umedă și udă.

1 - Produse utilizate la reticularea în stare uscată:

Combinații dimetilolice, respectiv dialcoximetilice de:

- uree;
- diamide ale acizilor alcandicarboxilici;
- alcandiol-diuretan;
- amide ale acizilor carboxilici;
- carbamați;
- melamină;
- uree ciclică cu cinci și șase atomi în ciclu.

2 - Produse utilizate la reticularea în stare umedă:

- uree ciclică metilolată, cu 5 sau 6 atomi în ciclu;

3 - Produse utilizate la reticularea în stare udă:

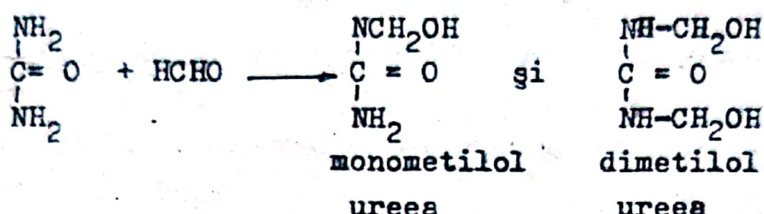
- sulfonium betaine;
- clorhidrine;
- uree ciclică metilolate.

In cele ce urmează sînt prezentate unele din produsele de tratare nesifonabilă, considerîndu-se clasificarea elaborată după structura chimică.

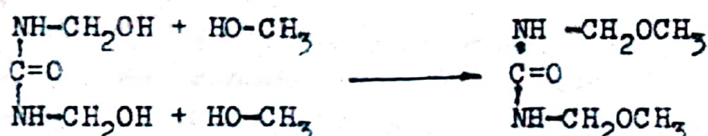
10.5.1.1 - Combinaţii N-metilol şi N-alcoximetil derivaţi de uree

Cunoscute sub denumirea de răşini ureo - formaldehidice se folosesc sub formă de precondensate, tipurile reprezentative fiind dimetilol-ureea şi dimetoximetilureea.

Dimetilol ureea se obţine prin acţiunea formaldehidei asupra ureei, în mediu neutru sau slab alcalin, la raportul molar uree/formaldehidă = 1:1,2 + 2 sau chiar 1: 1,4 + 2,5. In majoritatea produselor comerciale, raportul este de 1: 1,4.



Derivatul eterificat al dimetilol ureei, dimetoximetil-ureea se obţine prin tratarea dimetilol ureei cu alcool metilic.



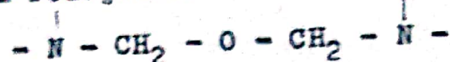
Răşinile ureeo - formaldehidice sînt foarte reactive, stabilitatea la depozitare fiind limitată, chiar în lipsa catalizatorilor.
Dimetoximetil-ureea se prezintă cu stabilitate mai bună.

Prin folosirea derivaţilor N-metilol şi N-alcoximetil ai ureei se obţin efecte de neşifonabilizare bune în stare uscată şi de stabilitate dimensională. Efectul de neşifonabilizare în stare umedă este insuficient. Permanenţa efectului este bună la spălări pînă la 60°C, la curăţiri în solvenţi organici, dar scade treptat la fierbere. Retenţia de clor este mare în cazul folosirii băilor de spălare cu hipoclorit, iar rezistenţele vopsirilor cu coloranţi reactivi şi direcţi, pot fi modificate, funcţie de natura catalizatorului utilizat. Tuşeul obţinut este destul de tare (mai bun la metoximetil ureea), iar pierderile rezistenţelor fizico-mecanice sînt mari.

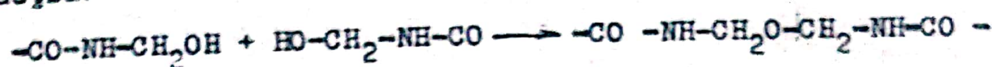
Mecanismul policondensării răşinilor ureo-formaldehidice, în absenţa sau prezenţa suporturilor textile, a fost mult

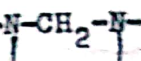
studiat şi s-a ajuns la concluzia, că are loc în trei etape:

- In prima etapă are loc formarea de catene liniare, ca urmare a reacţiilor intermoleculare, cu formarea de legături:

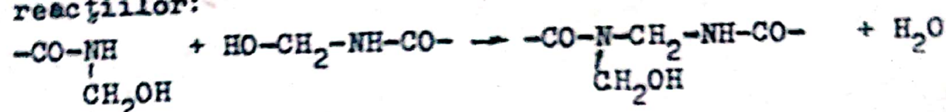


după reacţia:



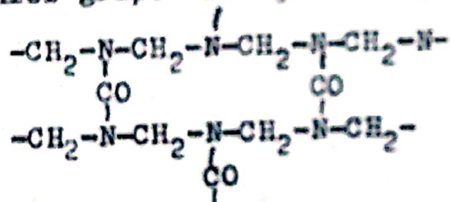
- In a doua etapă răşina suferă o reticulare progresivă, ca o consecinţă a reacţiilor între funcţiile alcoolice şi funcţiile aminice, pentru a forma legături: 

conform reacţiilor:

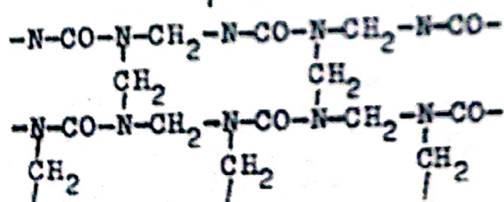


- A treia etapă corespunde cu distrugerea punţilor $-N-CH_2-O-CH_2-N-$, cu eliminare de formaldehidă şi formarea de punţi: $-N-CH_2-N-$.

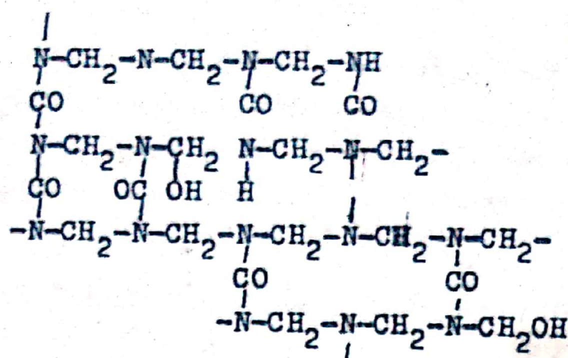
Structura finală, complet reticulată, care teoretic nu conţine nici grupe -NH- şi nici grupe $-CH_2OH$, se prezintă astfel



sau:



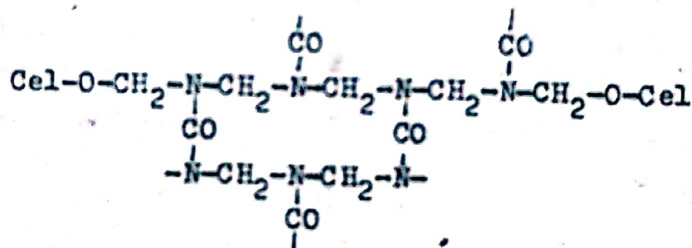
Practic, această structură nu se atinge, deoarece, cu creşterea gradului de policondensare, reactivitatea macromoleculelor scade şi reacţia se opreşte la un stadiu intermediar, în structura produsului final depus în fibră, găsindu-se un număr mare de funcţii -CO-NH- şi $-CH_2OH$.



In cazul răşinilor formaldehidice se consideră că efectul final de negifonabilizare se datoreşte depunerii de agregate de răşină în regiunile amorfe şi spaţiile libere din fibre, dar în acelaşi timp şi prin creiarea de punţi covalente între macromoleculele celulozice şi policondensatele tridimensionale formate.

Fixarea policondensatelor pe fibrele celulozice se realizează numai prin reacţia dintre funcţiile alcoolice reziduale ale răşinii, pentru a forma legături $-Cel-O-CH_2-N(-)-CO-$, sau mai departe, prin eliminare de formaldehidă, la legături $-CO-N(-)-Cel$.

O structură de ansamblu, în care intervine şi legarea celulozei, poate fi formulată astfel:



J.T.Marsh luînd în consideraţie faptul că gradul de revenire din şifonare scade cînd ţesăturile tratate cu răşini ureeo-formaldehidice absorb cantităţi crescînde de umiditate, consideră că neşifonabilitatea obţinută nu trebuie atribuită legăturilor covalente dintre celuloză şi răşină, ci legăturilor de hidrogen şi formării reţelei tridimensionale de policondensate în masa fibrei.

Astfel, după el, efectul final va fi dat de:

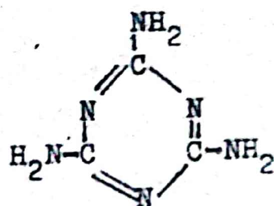
- legăturile de hidrogen existente în mod normal între catenele macromoleculare celulozice adiacente şi cele formate prin acţiunea căldurii în timpul policondensării;

- legăturile de hidrogen ce se stabilesc între policondensatele tridimensionale şi grupele hidroxilice ale celulozei, legături ce sînt considerate stabile şi inaccesibile;

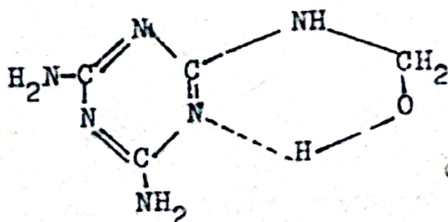
- depunerea de polimer tridimensional în regiunile accesibile ale fibrei.

10.5.1.2 - Combinaţii N-metilol şi N-alcoximetil derivaţi de melamină

Produsele de tratare neşifonabilă pe bază de melamină (2,4,6 triamino-triazină), sînt constituite din cicluri care conţin trei atomi de azot. In afară de aceşti atomi de azot endociclici, moleculele acestor produse conţin încă trei atomi de azot exociclici, prezentînd în ansamblu, o bazicitate ridicată.



Combinaţiile metilolice libere ale melaminei au o stabilitate redusă în soluţie apoasă, totuşi mai ridicată de cît a combinaţiilor N-metilolice de uree-formaldehidă. Stabilitatea acestor combinaţii este atribuită ciclurilor de 6 atomi ce se realizează prin formarea de legături de hidrogen intramoleculare:



Prin metilolarea melaminei cu formaldehidă se pot obţine compuşi mono, pînă la hexametilol melamină.

In tratamentele de finisare neşifonabilă sînt folosiţi mai mult derivaţii eterificaţi, cu stabilitate şi solubilitate mai ridicată.

Dintre derivaţii eterificaţi ai hexametilol melaminei se utilizează derivatul tetra, penta şi hexametilolat, iar de la penta

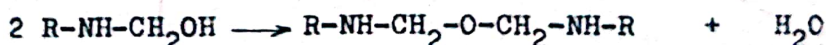
metilol melamina, derivaţii tetra şi pentametilaţi.
Ei se obţin din derivaţii metilolici corespunzători, prin eterificarea cu alcool metilic în prezenţă de acid clorhidric.

Efectele de negifonabilizare sînt mai slabe de cît la derivaţii de uree - formaldehidă în schimb. stabilitatea la depozitare, căldură, spălare şi clorare este bună.
Efectul de negifonabilizare ca şi solubilitatea este mai ridicat la derivaţii eterificaţi. In acelaşi timp, comparativ cu produsele ureo-formaldehidice, apreturile negifonabile pe bază de melamină sînt mai puţin friabile, şi în consecinţă şi pierderile de rezistenţe fizico-mecanice sînt mai mici.

Dacă ne referim la retenţia de clor, aceasta are loc şi în cazul produselor pe bază de melamină, dar pericolul degradării hidrolitice datorită acidului clorhidric eliberat în timpul operaţiei de călcare este mai mic, datorită bazicităţii ridicate a moleculei de melamină, care acţionează ca un tampon.
Pe de altă parte, clorul fixat este mai greu de eliberat la călcare şi ca atare, prin spălări repetate în băi ce conţin hipoclorit, are loc o acumulare de clor în material, o îngălbenire în timp, pe măsura formării grupelor $-NH_2$, prin demetilolare.
Ingălbenirea este deci o funcţie de gradul de metilolare şi eterificare, diminuîndu-se odată cu creşterea acestora.
Astfel, hexametilolmelamina se îngălbeneşte mai puţin de cît trimetilolmelamina.
La utilizarea clorurii de magneziu şi de zinc drept catalizatori, îngălbenirea este mai mică de cît în cazul utilizării clorurii sau azotatului de amoniu.

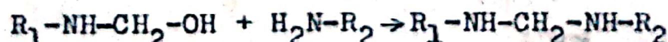
La condensarea combinaţiilor N-metilolice şi N-alcoximetilice ale melaminei, sînt posibile următoarele reacţii:

- Formarea de punţi eterice:



$$2\ R\text{-}NH\text{-}CH_2OH \longrightarrow R\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}R \quad + \quad H_2O$$

- Formarea de grupe metilen bisamidice:
  - legătură metilen bisamidică



$$R_1\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}OH + H_2N\text{-}R_2 \rightarrow R_1\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}R_2$$

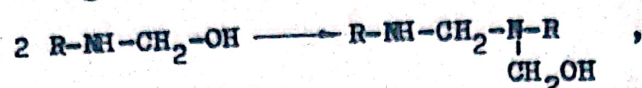
sau:



$$R\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}R_2 \rightarrow R\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}R_2 \quad + \quad CH_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

- legătură metilol metilen bisamidică:



R_1, R_2, R sînt resturi de triazină substituită.

Formarea legăturilor metilol metilen bisamidice este foarte importantă, deoarece conduce spre o reticulare propriu-zisă.

Se consideră că pînă la pentametilol melamină sînt posibile reacţiile 1 şi 2, în timp ce la hexametilolmelamină, numai reacţiile 1 şi 2a.

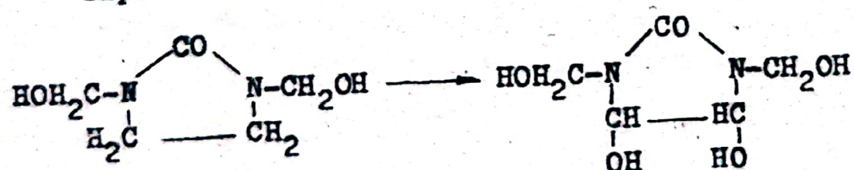
In concluzie se poate considera că la condensarea uscată a trimetilol-melaminei (TMM), pe ţesături celulozice, se produc următoarele procese:

- formarea de legături covalente între TMM şi celuloză şi celuloză, cu formarea de punţi transversale între catenele macromoleculare celulozice;
- formarea de produse de polimerizare ale TMM;
- descompunerea TMM cu eliberare de aldehidă formică, care la rîndul ei poate reacţiona cu celuloza.

La produsele pe bază de melamină, cu creşterea gradului de metilolare şi eterficare, capacitatea de autoreticulare scade, în schimb creşte capacitatea de reticulare cu celuloza.

10.5.1.3 - Combinaţii N-metilol şi N-alcoximetil derivaţi de etilen-uree

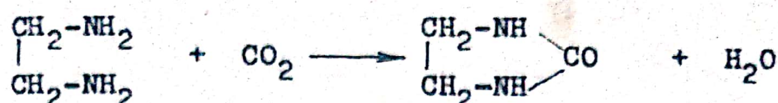
Tipurile reprezentative din această clasă sînt:



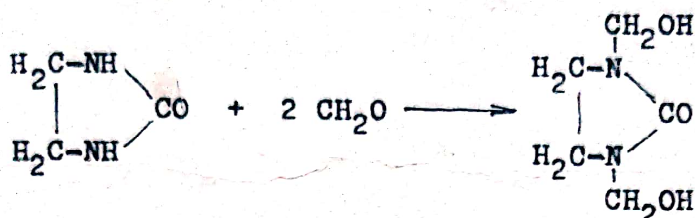
Dimetilol etilenureea (DMEU) — Dimetilol dihidroxi etilenureea (DMDHEU)

cît şi derivaţii lor N şi N' dimetoximetilenici.

Pentru obţinerea dimetilol etilen ureei, după Mulvany şi Evans se poate pleca de la etilen diamină şi bioxid de carbon, prin încălzire obţinîndu-se etilen ureea:

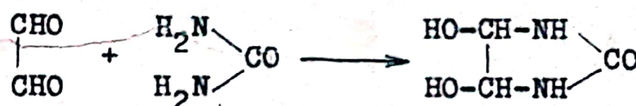


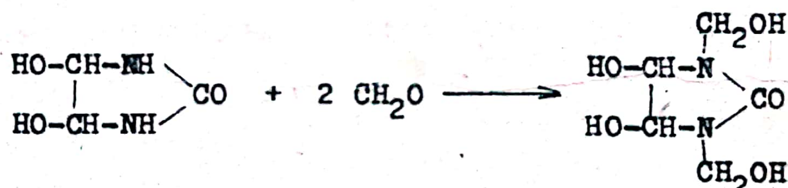
Etilen-ureea obţinută în condiţiile de mai sus se metilolează, în mediu slab alcalin, folosind formaldehida:



In sinteza dimetilol dihidroxietilenureei, se pleacă de la glioxal şi uree, 4,5 dihidroxietilenureea fiind apoi metilolată.

Reacţia decurge în mediu slab alcalin, la temperaturi între 20-50°C.

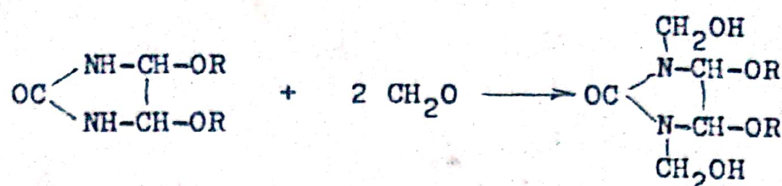




Reacţia poate decurge şi într-o singură fază, raportul molar utilizat: Uree:Glioxal: CH_2O, fiind de 1/0,8 - 1,3/1,6 - - 2,4/2,5. Reacţia are loc la pH = 8 şi la temperaturi de 50-70°, timp de două ore. După terminarea reacţiei, soluţia se răceşte şi i se corectează pH-ul, cu acid clorhidric.

Derivaţii eterificaţi ai dimetilol dihidroxi-etilen ure ei, în poziţia 4,5, se pot obţine din compusul dihidroxilic, prin tratare cu alcooli inferiori, care funcţionează şi ca medii de reacţie, conform următoarelor reacţii:

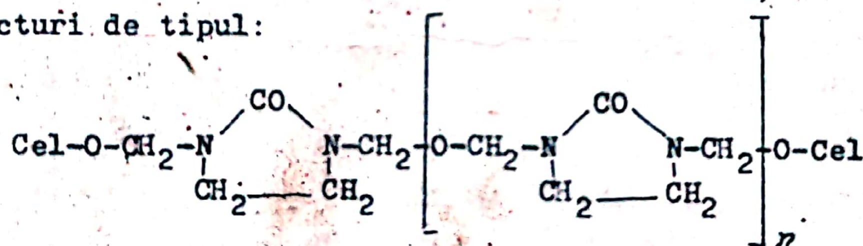




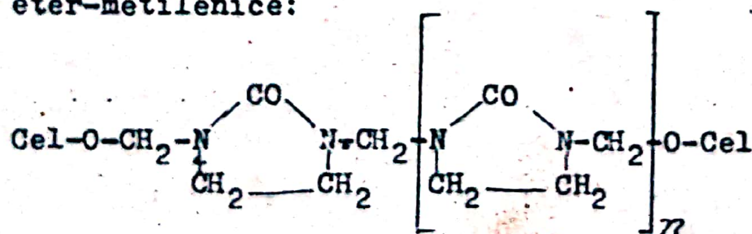
Eterificarea are loc la pH = 3, folosind acid clorhidric, sulfuric sau fosforic, sau schimbători de ioni, la temperatura de 60-65°C, sau între 0-50°C, după alte metode.

<u>Dimetilol etilenureea</u> este un agent de tratare nesifonabil cu reactivitate ridicată, cu capacitate foarte redusă de autocondensare. Stabilitatea soluţiilor este ridicată, în schimb, retenţia de clor este mare, iar rezistenţa la lumină a coloranţilor reactivi şi direcţi este influenţată în mod negativ. Datorită reactivităţii foarte ridicată, se indică procedeul de tratare: impregnare- uscare- condensare soc.
Prin utilizare împreună cu răşini pe bază de melamină, se reduc pierderile de rezistenţă la rupere, care au loc datorită acidului clorhidric pus în libertete la călcare, în urma reţinerii clorului din băile de tratare.

Dimetilol etilenureea reacţionează cu celuloza în prezenţa unui catalizator, în procesul de condensare, cu formare de structuri de tipul:



Prin eliminare de formaldehidă, iau naştere punţile metilenice care asigură o mai mare stabilitate, comparativ cu punţile eter-metilenice:



S-a sugerat ideia că prezenţa ciclului voluminos de imidazolidonă ar fi cauza care asigură gradul necesar de rigiditate sau inflexibilitate a punţilor lungi dintre lanţurile celulozice, asigurînd astfel revenirea din şifonare.

Natura precisă a punţilor nu este bine cunoscută. In unele studii se indică că la reacţia DMEU cu bumbacul, numai teoretic se poate considera formarea de punţi eterice, iar după încercările lui Loss sînt posibile maxim 10% punţi eterice din numărul total de legături.

La finisarea neşifonabilă a unei ţesături celulozice cu dimetilol etilenuree, are loc nu numai reticularea transversală a celulozei, ci şi o reticulare prin punţi metilen eterice, datorită formaldehidei libere din soluţia de tratare, cît şi formaldehidei care se formează în timpul condensării, prin demetilolare. Pe lîngă aceasta, poate avea loc legarea unilaterală a combinaţiei metilolice cu grupele hidroxilice ale celulozei. Prezenţa grupelor -NH, ce iau naştere prin demetilolare, conduce spre o reticulare posibilă a agentului de finisare.

Mai jos sînt prezentate cîteva posibilităţi de reacţie ale DMEU cu celuloza:

Cel-OH₂C-N(ciclu etilenuree)N-CH₂O-Cel ← 2Cel-OH ← HOH₂C-N(ciclu)N-CH₂OH ⇌ CH₂O + HN(ciclu)N-CH₂OH ⇌ CH₂O + HN(ciclu)NH

CH₂O + 2Cel-OH → Cel-O-CH₂O-Cel

HN(ciclu)N-CH₂OH + Cel-OH → HN(ciclu)N-CH₂O-Cel

HOH₂C-N(ciclu)N-CH₂-N(ciclu)N-CH₂OH

HN(ciclu)N-CH₂-N(ciclu)N-CH₂OH

HN(ciclu)N-CH₂-N(ciclu)NH

HOH₂C-N(ciclu)N-CH₂-N(ciclu)N-CH₂OH + 2Cel-OH → Cel-OH₂C-N(ciclu)N-CH₂-N(ciclu)N-CH₂O-Cel

HN(ciclu)N-CH₂-N(ciclu)N-CH₂OH + Cel-OH → HN(ciclu)N-CH₂-N(ciclu)N-CH₂O-Cel

Scanned with OKEN Scanner

<u>Dimetilol dihidroxi etilenureea</u> este astăzi cel mai răspîndit agent de finisare neşifonabilă. Este mai puţin reactiv de cît dimetilol ureea, nu influenţează rezistenţele la lumină ale vopsirilor cu coloranţi direcţi şi reactivi, este rezistent la hidroliză, din care cauză este indicat la reticularea celulozei în stare umflată, în medii puternic acide.

Influenţa asupra rezistenţelor vopsirilor, comparativ cu alte produse metilolate, este indicată în fig. 10.8

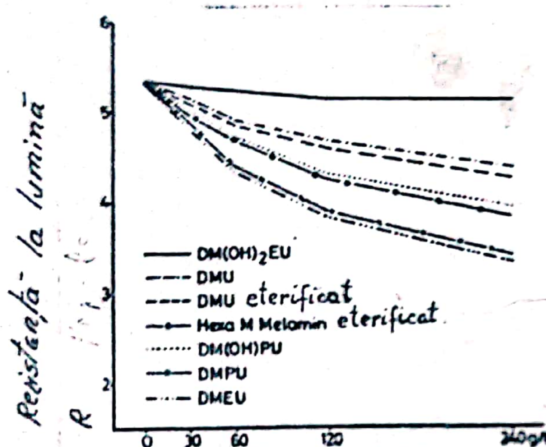
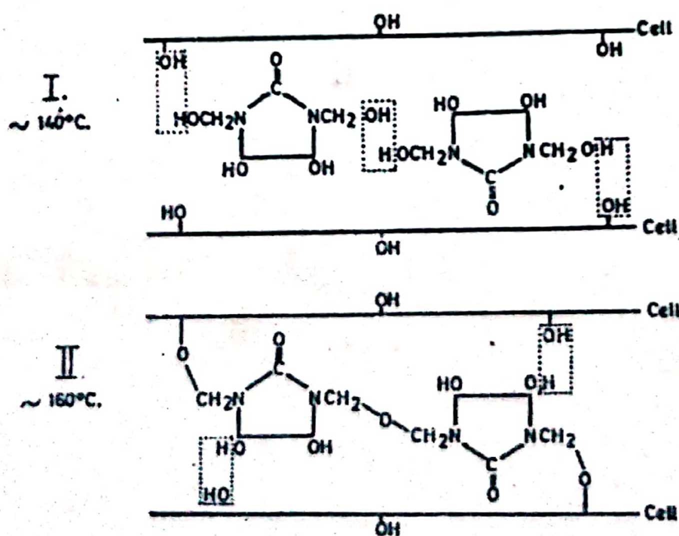


Fig. 10.8- Influenţa unor combinaţii metilolice asupra rezistenţelor la lumină a vopsirilor.

Efectele de neşifonabilizare obţinute cu DMDHEU sînt mai rezistente la spălări repetate, deci la hidroliză, comparativ cu DMEU. Aceasta se explică prin posibilitatea formării punţilor transversale între macromoleculele de celuloză şi prin intermediul grupelor hidroxilice din poziţiile 4 şi 5:



Punţile de reticulare formate prin intermediul grupelor OH din inel, sînt mai rezistente la hidroliză acidă de cît cele create prin intermediul grupelor metilolice.

In figura 10.9 sînt prezentate rezistenţele la hidroliză acidă, în funcţie de temperatura de condensare, a DMEU şi DMDHEU

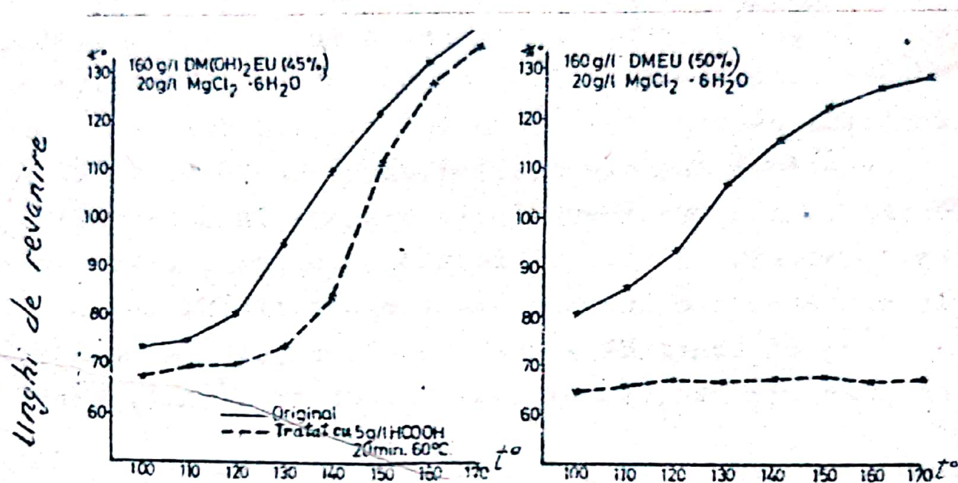


Fig. 10.9 - Rezistenţa la hidroliză acidă a DMDHEU şi DMEU, funcţie de temperatura de condensare.

Din diagramele prezentate se observă că printr-o tratare cu 5 g/l acid formic, la 60°C, DMEU este extras cantitativ independent de intensitatea reticulării. La DMDHEU, efectul de negifonabilizare scade pînă la 130-140°C, temperatură la care are loc numai reticularea prin grupele metilolice. Peste 150°C, şi în special la 160°C, cînd se produce şi reticularea prin grupele hidroxilice din inel, stabilitatea la hidroliza acidă devine foarte ridicată.

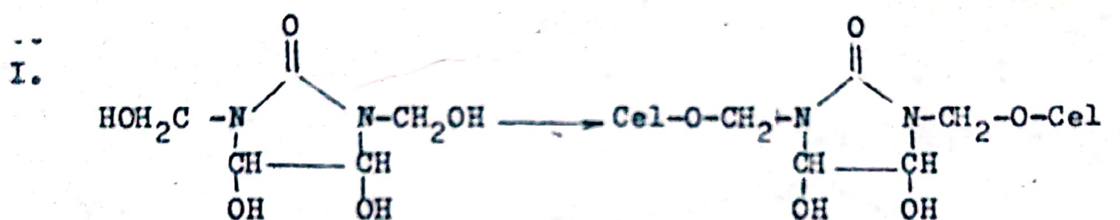
Retenţia de clor a finisărilor cu DMDHEU nu este bună, deoarece la condensare, o bună parte din sistemele de cicluri se transformă în cicluri hidantoine, prin dezhidratare, care datorită grupelor aminice secundare, vor fixa clorul din băile de tratare cu hipoclorit.

La reticularea celulozei cu DMDHEU în condiţii severe de condensare, cum este cazul, de exemplu, la utilizarea azotatului de zinc drept catalizator, poate interveni îngălbenirea celulozei. Pentru a diminua această îngălbenire, la utilizarea azotatului de zinc, se poate folosi o soluţie tampon.

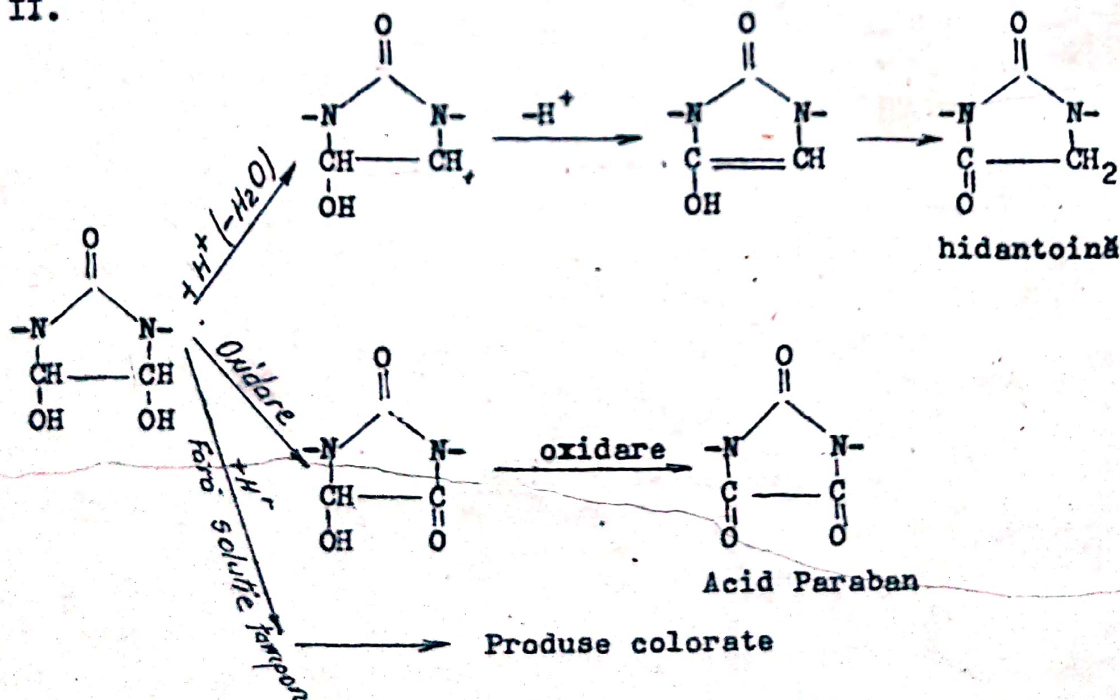
La valori constante ale pH-ului, la mărirea cantităţii de soluţie tampon, pentru o accelerare a reacţiei cu celuloza, apare în acelaşi timp şi o accelerare a procesului de transformare a DMDHEU în hidantoine. Intrucît la DMDHEU tamponat se accelerează şi hidroliza legăturilor azot-carbon, se formează masiv grupe -NH, care pot acţiona cu DMDHEU, cu formarea de polimeri de condensare. La finisarea în special a ţesăturilor din bumbac, poate apărea din această cauză o întărire a tuşeului. Azotatul de zinc folosit drept catalizator poate acţiona şi ca oxidant:combinaţiile metilolice şi alcoximetilice ale 4,5 dihidroxi etilen ureei trec prin oxidare în 5 hidroxihidantoine şi acid Paraban. 5 hidroxihidantoinele pot provoca la temperatura de condensare o îngălbenire a materialului textil, tratat.

In continuare sînt redate reacţiile posibile ale DMDHEU, în prezenţa azotatului de zinc, drept catalizator:

I.



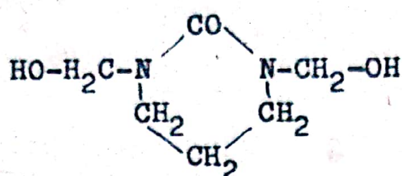
II.



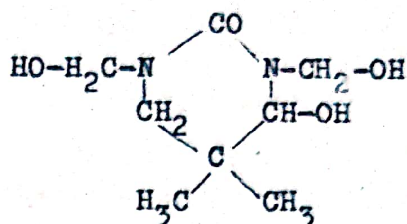
DMDHEU ca produs de tratare neşifonabilă este utilizat pentru finisaje „wash and wear" şi „permanent - press".

10.5.1.4 -Combinaţii N-metilol şi N-alcoximetil derivaţi de propilen uree

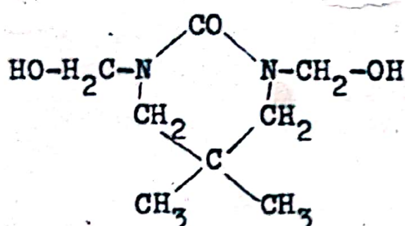
Produsele de bază din această clasă sînt:



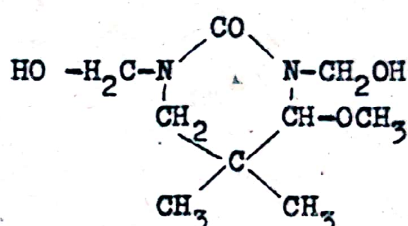
NN' dimetilol propilen ureea (DMPU)



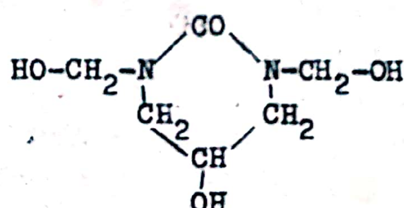
4 hidroxi 55 dimetil NN' dimetilol propilen uree



55 dimetil, NN' dimetilol propilen ureea

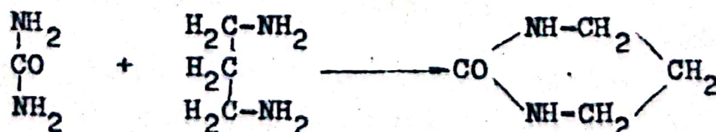


4 metoxi 55 dimetil NN' dimetilol propilen ureea

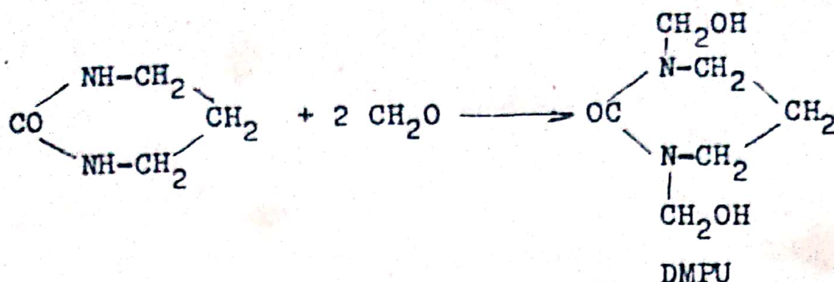


5 hidroxi NN' dimetilol propilen ureea (DM(OH)PU)

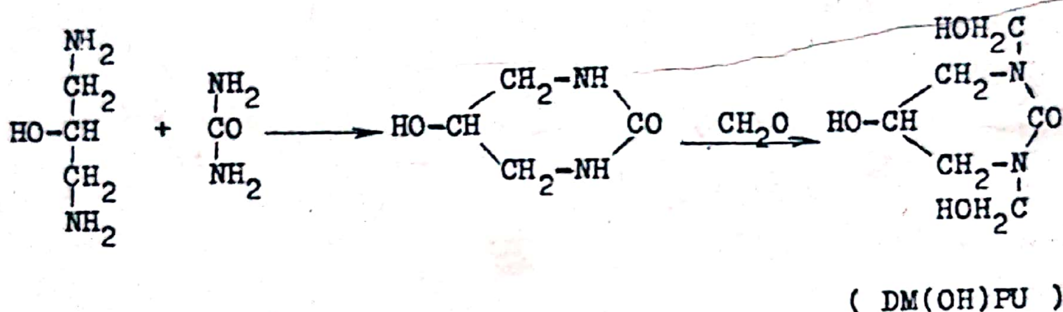
Propilen ureea se obţine prin reacţia ureei cu 1,3 di-amino-propan:



Prin metilolarea acestui produs cu formaldehidă, la raportul molar 1:2, se obţine dimetilol propilenureea:



Dimetilol 5 hidroxi propilen ureea se obţine prin metilolarea 5 hidroxi propilenureei, ce rezultă din reacţia ureei cu 1,3 diamino izopropanol:



(DM(OH)PU)

H.Enders şi G.Pusch au efectuat studii ample asupra derivaţilor de uree ciclică cu 5 şi 6 atomi în ciclu, urmărind:

- capacitatea de adiţie a aldehidei formice;
- revenirea din şifonare
- rezistenţa la hidroliză acidă;
- capacitatea de reţinere a clorului;
- influenţa asupra rezistenţei la lumină a vopsirilor.

Produsele luate în studiu au fost derivaţi deetilenuree şi propilenuree, cu substituienţi în poziţiile 4,5 şi 6. Substituienţii utilizaţi au fost: $-CH_2$; $-OH$; $-OCH_2$; $=O$.
Din rezultatele studiilor efectuate s-a stabilit că substituienţii ciclului în poziţiile 4,5 sau 4,6, exercită în general o influenţă specifică asupra proprietăţilor compuşilor, substituţia provocînd aceleaşi efecte, atît în ciclurile de 5 atomi, cît şi în cele de 6 atomi.
Astfel, singurul efect al grupei $-CH_2$ constă în diminuarea capacităţii de adiţie a aldehidei formice, precum şi a capacităţii de revenire din şifonare a ţesăturii. Rezistenţa la clor, stabilitatea la hidroliză şi rezistenţa la lumină a coloranţilor, nu suferă modificări. Grupa -OH îmbunătăţeşte rezistenţa la

şifonare şi la hidroliză a ţesăturii tratate, precum şi rezistenţa la lumină a coloranţilor, celelalte proprietăţi nefiind afectate.
Grupa $-OCH_3$ are efecte similare cu grupa -OH, cu deosebire că diminuiază rezistenţa la şifonare şi capacitatea de adiţie a aldehidei formice.
Efectele cele mai nefavorabile se atribuie grupei =C=O (cu excepţia grupei =CO aparţinînd ureei), de exemplu la hidantoină. Produsele cu asemenea grupări prezintă capacitate redusă de metilolare, rezistenţă slabă la spălare, retenţie mare la clor. In schimb este îmbunătăţită rezistenţa la lumină a vopsirilor.

Finisajele cu DMPU se caracterizează prin reziatenţă la spălare, retenţie la clor, sensibilitate la hidroliză şi o înrăutăţire a rezistenţelor la lumină a vopsirilor cu coloranţi reactivi şi direcţi.

Compusul 4 metoxi 55 dimetil nn' propilen ureea, îmbină avantajele DMPU şi ale DMDHPU. Alături de o bună stabilitate la clor şi la hidroliză, are avantajul că rezistenţele la lumină a materialelor vopsite cu coloranţi direcţi şi reactivi nu sînt influenţate.

Efectele de finisare realizate cu 5 hidroxi NN' dimetilol propilen ureea corespund celor realizate cu DMPU nesubstituită, dar în acest caz, produsul de tratare este mai reactiv, iar atabilitatea la hidroliză mai bună.

10.5.1.5 - Combinaţii N-metilol şi N-alcoximetil ale carbamaţilor şi dicarbamaţilor

Din această categorie, principalele produse utilizate sînt derivaţii de:

- alchil carbamaţi;
- Hidroxialchil carbamaţi;
- alcoxialchil carbamaţi;
- diol-dicarbamaţi.

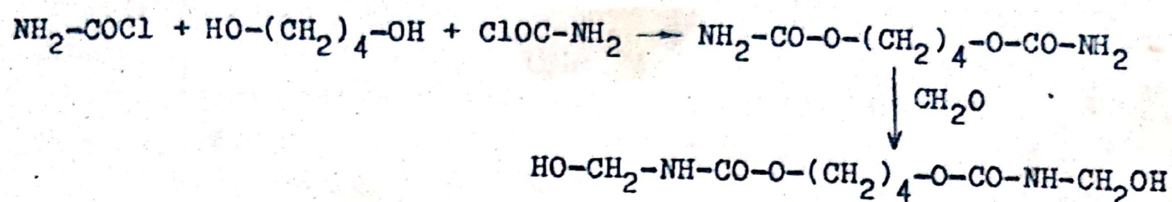
In continuare sînt prezentaţi cei mai importanţi agenţi de tratare neşifonabilă din aceast grupă:

Produsul	Formula
NN'dimetilol etilcarbamat	$C_2H_5-O-CO-N(CH_2OH)_2$
NN'dimetoximetil etilcarbamat	$C_2H_5-O-CO-N(CH_2-OCH_3)_2$
NN'dimetilol 2 hidroxietil carbamat	$HO-CH_2-CH_2-O-CO-N(CH_2OH)_2$
NN'dimetoximetil 2 hidroxi-etilcarbamat	$HO-CH_2-CH_2-O-CO-N(CH_2-OCH_3)_2$
NN'dimetilol 2 metoxi etilcarbamat	$CH_3-O-C_2H_4-O-CO-N(CH_2OH)_2$
NN' dimetilol 2 etoxi etilcarbamat	$C_2H_5-O-C_2H_4-O-CO-N(CH_2OH)_2$
NN'dimetilol 2 butoxietil carbamat	$C_4H_9-O-C_2H_4-O-CO-N(CH_2OH)_2$
NN'dimetoximetil O-2 metoxi metil oxietil carbamat	$CH_3O-CH_2O-C_2H_4-O-CO-N(CH_2OCH_3)_2$
NNN'N'tetrametilol butan-diol carbamat	$(HOH_2C)_2N-CO-O-(CH_2)_4-O-CO-N(CH_2OH)_2$

Carbamaţii (esterii acidului carbamic) numiţi şi uretani se pot prepara din clorură de carbamil şi alcooli:



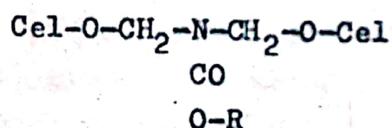
Astfel, dimetilol butandiol dicarbamatul se obţine din clorura de carbamil şi 1,4 butandiol, după următoarele reacţii:



Prin înlocuirea hidrogenului din grupele -NH- cu radicalul $-CH_3$ se obţine butilen bis (N-metil carbamatul) care prezintă rezistenţe mai bune la clor, dar are capacitate de reticulare mai redusă cu celuloza.

Din analizele chimice şi cercetările în spectroscopia IR asupra ţesăturilor de bumbac, finisate cu dimetilol alchil carbamatul a reieşit că acesta reacţionează cu celuloza prin reticulare şi că se formează punţi metilenice cu formaldehida liberă din soluţie, sau eliberată din produs.

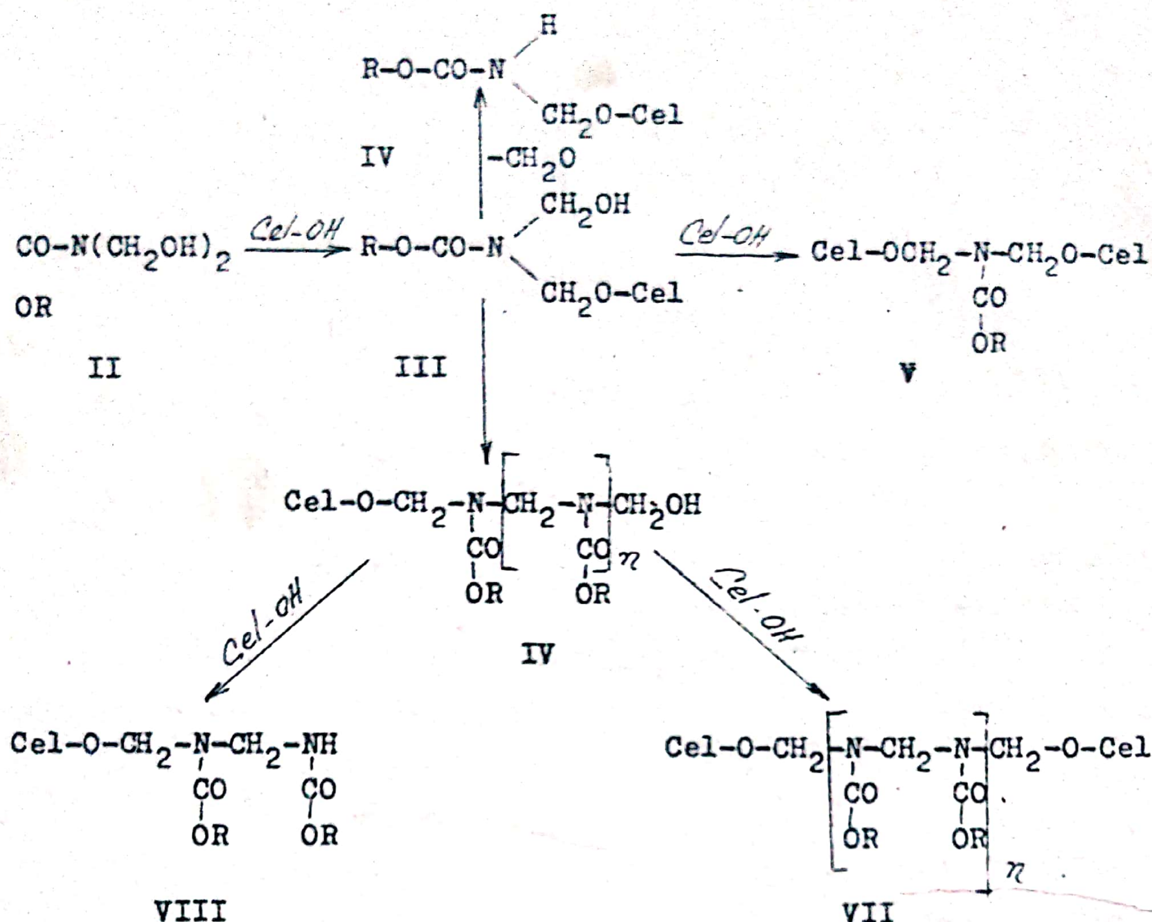
Partea predominantă a punţilor de reticulare o formează resturile de carbamaţi:



După studiile lui A.Reine şi colaboratorii, în condiţiile condensării derivaţilor de dimetilol carbamaţi, cu celuloza, au loc următoarele reacţii, determinate de structura III care repreintă produsul intermediar din reacţia produsului cu o grupă hidroxilică a celulozei.

Existenţa acestui produs intermediar este justificată cel puţin intuitiv, prin faptul că fiecare substituient de metilol ar reacţiona în trepte.

Scanned with OKEN Scanner



Forma V rezultă din alte reacţii ale formei III cu o unitate adiacentă de anhidroglucoza, formînd o structură transversală care are un rest de carbamat, fără hidrogeb amidic. In mod alternativ, forma III poate reacţiona cu o moleculă II, formînd un lanţ de resturi de carbamaţi, conecatate între ele prin unităţi de metilenă, conform structurii VI.

Consumarea relativă a produsului III, cu formare de produşi V şi VI depinde de mai mulţi factori care nu sînt cunoscuţi şi sînt greu de găsit, din cauză că această reacţie este foarte eterogenă. Alte reacţii ale formei VI cu celuloza pot forma structura transversală reprezentată în VII şi care constă din două sau mai multe resturi de carbamaţi, funcţie de valoarea lui n.

O tratare slabă, cauzată de temperaturi inadecvate, sau catalizatori ineficienţi, poate influenţa substanţial reacţiile produsului intermediar III.
Pierderea unei grupe de metilol la produsul III poate produce

produsul IV care este derivat celulozic monosubstituit cu un hidrogen amidic liber. Pe de altă parte, IV poate reacţiona cu III pentru a produce VII unde r=1. Forma IV poate reacţiona cu una sau mai multe molecule de II şi apoi cu celuloza, pentru a produce forma VII.
Hidrogenii amidici liberi din produsele IV şi VIII pot afecta serios proprietăţile finisărilor cu carbamaţi şi anume, rezistenţa la clor.

De asemenea, structura cu punţi metilenice între lanţurile macromoleculare celulozice: Cel-O-CH_2-O-Cel, se pot forma prin reacţia formaldehidei libere din baie, sau a formaldehidei eliberate în procesul de condensare. Totuşi, se consideră că probabilitatea formării acestor punţi este redusă.

La aplicarea N-metilol carbamaţilor pe ţesături de bumbac 100% rezultă unele dificultăţi. Carbamaţii prezintă funcţie de structura lor, un interval de temperaturi de condensare, mai mult, sau mai puţin optim. Pe de altă parte, acest interval este limitat de o zonă de subcondensare, cu stabilitate insuficientă a apretului la clor şi hidroliză. Pe de altă parte este învecinat cu o zonă de supracondensare, cu o scădere a rezistenţei fibrelor şi o îngălbenire a materialului.

Faţă de alte produse, carbamaţii, dacă sînt aplicaţi corect, prezintă avantajul că au rezistenţă la hidroliză acidă şi alcalină, chiar după spălări repetate.

Datorită scăderilor mari de rezistenţă, carbamaţii se recomandă numai pentru finisarea neşifonabilă a amestecurilor poliester-bumbac.

Pe lîngă dezavantajul necesităţii unor condiţii severe de condensare, soluţiile de carbamaţi şi dicarbamaţi prezintă un conţinut ridicat de formaldehidă, iar gradul de alb al mărfurilor albe tratate, este diminuat.
Prin folosirea de catalizatori potriviţi şi de compuşi de tipul dimetilol 4 metoxi 5,5 dimetil propilen ureea, în amestec cu carbamaţii, se pot diminua dezavantajele legate de aplicarea acestor compuşi.

10.6 - Procedee de aplicare a apreturilor neşifonabile

In paralel cu cercetările intreprinse pentru studierea răşinilor care permit apretarea neşifonabilă a suporturilor celulozice, au fost efectuate cercetări şi în legătură cu procedeele de aplicare, în scopul elaborării modului de utilizare ideală, pentru fiecare tip de răşină.

Au fost experimentate numeroase tipuri de tratamente, care pot fi clasificate în modul următor:

In mediu apos, în prezenţa unui catalizator acid:

- procedeul clasic, cu polimerizarea finală a răşinii la temperatură înaltă;
- procedeul de fixare a unei răşini pe fibrele celulozice care se află într-o stare umflată. Reticularea se realizează la rece, într-un mediu piternic acid;
- alte variante.

In mediu apos, în prezenţa unui catalizator alcalin:

- un procedeu asemănător procedeului clasic, cu polimerizare la cald;
- un procedeu de fixare a unei răşini pe fibrele celulozice care se află într-o stare umflată, în prezenţa unui catalizator alcalin. Polimerizarea se realizează la rece.
- alte variante

Procedee cu dublă polimerizare, care combină diverse procedee citate mai sus. Aceste procedee au luat amploare, mai ales pentru obiectivele de presare permanentă.

Procedee de aplicare din solvenţi:

- un procedeu asemănător procedeului clasic, cu polimerizarea la temperaturi peste 100°C;
- un procedeu de aplicare şi depozitare la rece, în prezenţa unui catalizator alcalin;
- alte variante.

Procedee de aplicare în fază de vapori.

10.6.1 - Procedeul de aplicare, prin polimerizare la cald, în prezenţa unui catalizator acid

Acest procedeu pus la punct pentru primele răşini termosensibile este cel mai utilizat, chiar pentru răşinile reactive. El conferă în general ţesăturilor celulozice o foarte bună neşifonabilitate, în mod deosebit în stare uscată.

Scanned with OKEN Scanner

De asemeni prezintă avantajul unui coieficient de securitate foarte mare; astfel, o abatere de la temperatura sau timpul de polimerizare de ± 5% nu are de cît o influenţă foarte mică asupra rezultatului final.

Utilizarea răşinilor şi catalizatorilor selecţionaţi, poate duce la renunţarea spălării finale , după polimerizare, scurtînd durata tratamentului.

Totuşi, prin folosirea acestui procedeu se obţin şi unele deficienţe:un tuşeu de multe ori aspru şi neplăcut,nervozităţi în stare umedă şe efecte spală-poartă, slabe.
De asemeni, acest procedeu provoacă scăderi importante ale rezistenţei ţesăturilor.

Catalizatorii folosiţi, sînt în general, de următoarele tipuri:

- Acizii .In general sînt utilizaţi acizii organici, ca:tartric, boric, acetic, formic, glicolic sau lactic.
- Sărurile de amoniu (catalizatori latenţi): clorura de amoniu, mono sau difosfatul de amoniu, tiocianatul de amoniu.
- Sărurile aminelor. Cea mai folosită este clorhidratul de 2-metil 2-aminopropanol.
- Săruri metalice.: clorura de magneziu, azotatul şi clorura de zinc, fluoboratul de zinc.

Din punct de vedere tehnologic, procedeul comportă în general, următoarele operaţii:

- Impregnarea cu soluţia care conţine precondensatul, catalizatorul şi diferiţi auxiliari (de obicei emolienţi);
- Stoarcerea (în general gradul de stoarcere este cuprins între 60-80%, pentru un conţinut final de răşină depusă, de 3-4%).
- Uscarea, la temperaturi de 80-100°C;
- Condensarea finală, pentru realizarea polimerizării răşinii, la temperaturi de 130 - 160°C , 1 - 3 minute.

Se admite în general, că o diminuare a temperaturii cu 10°C obligă, pentru obţinerea aceluiaşi grad de polimerizare, dublarea timpului de tratare.

10.6.2- Procedeul de polimerizare la rece, în prezenţa unui catalizator acid

Cea mai cunoscută tehnologie de realizare a acestui procedeu constă în:

Scanned with OKEN Scanner

- Impregnarea ţesăturii într-o soluţie care conţine precondensatul şi un catalizator acid tare, pH în jurul valorii 1;
- Stoarcerea;
- Uscarea la o temperatură apropiată de 100°C, un timp riguros determinat, pentru a păstra în ţesătură umiditatea reziduală de 8-10%;
- Depozitarea ţesăturii, la temperatura ambiantă, 24 ore
- Neutralizarea şi clătirea materialului.

Aplicarea acestui procedeu solicită precizie foarte riguroasă în menţinerea pH-ului soluţiei de impregnare în jurul valorii 1, deoarece cele mai mici abateri ale acestuia, determină variaţii ale indicilor materialului tratat (fig.10.10,10.11

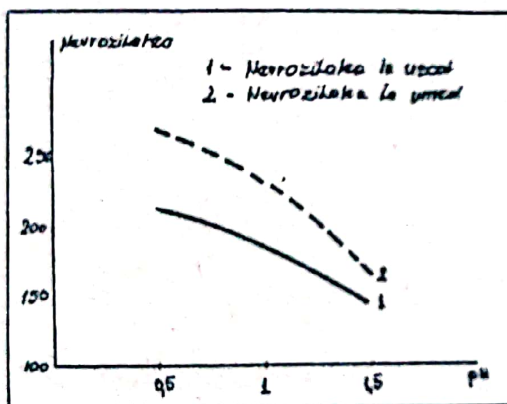


Fig. 10.10 - Variaţia nervozităţii, funcţie de pH

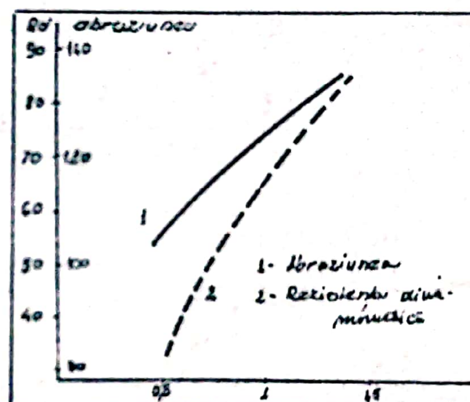


Fig.10.11 - Variaţia rezistenţei, funcţie de pH.

Această menţinere a ph-ului nu este uşor de realizat, deoarece trecerea continuă a ţesăturii neutre prin soluţie, provoacă ridicarea pH-ului. Utilizarea unui produs tampon ca glicolul sau boraxul, nu a reuşit stabilizarea perfectă a pH-ului.

Dificilă este şi reglarea umidităţii reziduale după uscare, uşoara variaţie a acesteia, putînd provoca modificări importante asupra efectului de neşifonabilizare final.

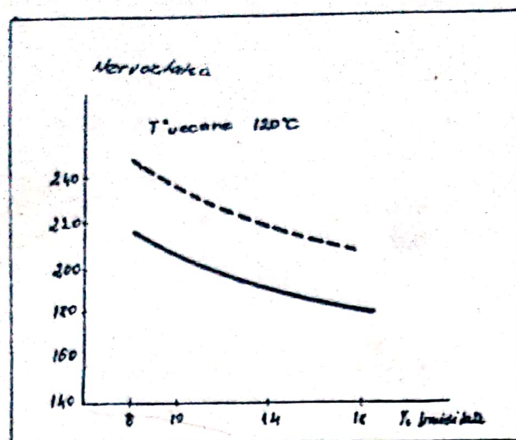


Fig. 10.12 - Variaţia nervozităţii funcţie de umiditatea reziduală.

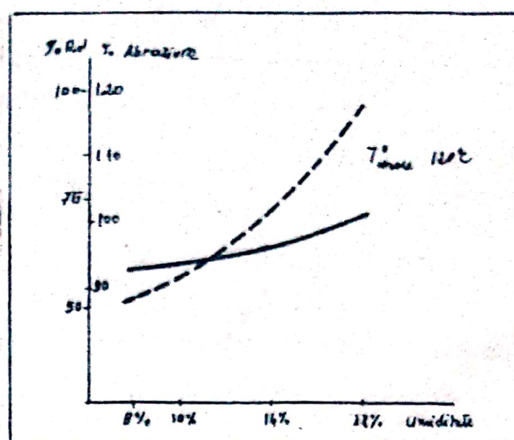


Fig. 10.13 - Variaţia rezistenţei funcţie de umiditatea reziduală.

Influenţa temperaturii de uscare este de asemenea, foarte importantă, temperatura ideală pentru tratamentele cu răşina Prox 70, fiind cuprinsă între 100 şi 110°C, conform:

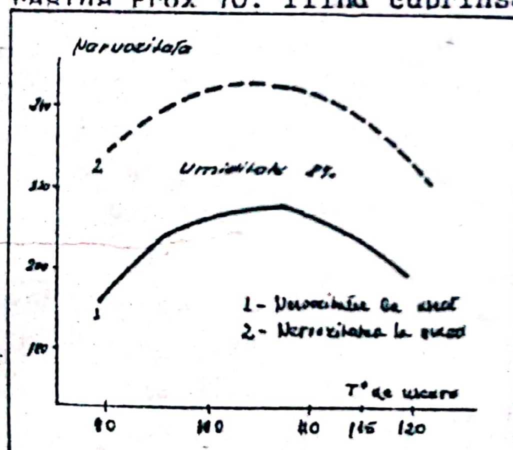


Fig.10.14 - Variaţia nervozităţii funcţie de temperatura de uscare

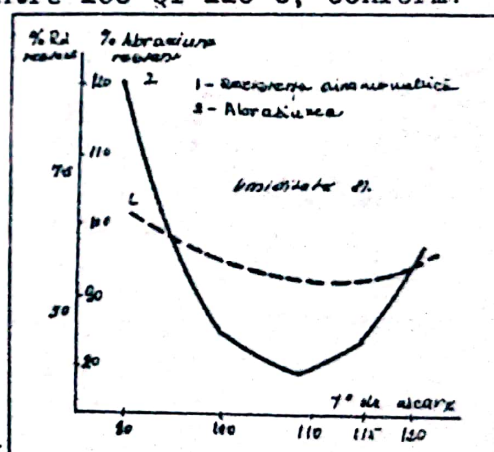


Fig. 10.15 - Variaţia rezistenţei funcţie de temperatura de uscare.

Un alt inconvenient provine din slăbirea nervozităţii materialului în stare uscată, prin acest procedeu. Nervozitatea în stare umedă şi efectul „Wash and wear" obţinute prin utilizarea acestui procedeu sînt, dimpotrivă, mai mari sau egale cu cele obţinute prin procedeul de polimerizare la cald. Astfel, cu răşina Prox 70 s-au înregistrat următoarele valori ale acestor indici (tabelul 10.5)

Tabelul 10.5

	Unghi de revenire în stare umedă	Efect „Wash and Wear"
- Ţesătură netratată	140	1-2
- Ţesătură tratată cu 150 g/l Prox 70 + $MgCl_2$, prin procedeul de polimerizare la cald.	240	4-5
- Ţesătură tratată cu 250 g/l Prox 70 + catalizator, prin procedeul de polimerizare la rece	240	4-5

Dar avantajele cele mai importante ale acestui procedeu provin din menţinerea rezistenţelor la un nivel ridicat, în mod deosebit a rezistenţelor la abraziune şi a tuşeului (tabelul 6) şi figura 10.16.

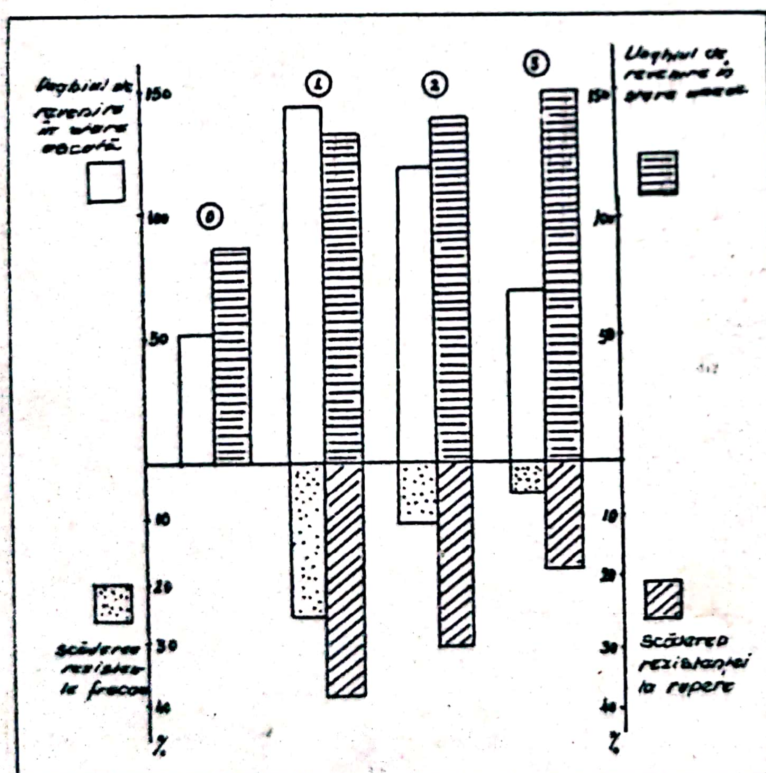


Fig. 10.16
0 - ţesătură netratată;
1 - ţesătură tratată după metoda clasică;
2- ţesătură tratată prin tehnica polimerizării la rece, cu umiditate reziduală 8-12%
3- ţesătură tratată prin tehnica polimerizării la rece, cu umiditate reziduală, 100%

Tabelul 10.6

	Rezistența la abraziune	
	Pierdere de greutate, după 2 min. (%)	Pierdere de greutate, după 4 min (%)
-Netratată	1,47	1,95
-Polimerizare la rece	0,82	1,51
-Polimerizare la cald	1,7	2,3

Tușeul materialelor tratate prin această metodă poate fi considerat net superior aceluia obținut prin metoda de polimerizare clasică.

Prezența unei cantități foarte importante de rășină în fibră este absolut necesară pentru obținerea unui bun efect. Se folosește de aceea cantitatea de 250 - 320 g/l precindensat, pentru a realiza o încărcare finală cu 6.8% rășină.

Pentru aplicarea procedeului de polimerizare la rece sînt utilizabile rășinile care sînt ușor reticulabile - deci cele pe bază de propilen-uree.

Rășinile pe bază de dimetilol-etilen uree, produc o puternică scădere a rezistenței (caracteristic unei reticulări incomplete), cum și o retenție de clor mare.

Rășinile pe bază de hexametilol-melamină, conferă țesăturilor un tușeu mult mai aspru și rigid față de metoda de polimerizare la cald.

Rășinile triazone necesită în general, condiții termice mai ridicate pentru a putea fi perfect reticulate.
Din încercările de a amesteca aceste rășini cu o rășină pe bază de carbamat, s-au obținut cele mai proaste rezultate: scăderi de rezistență pînă la 80%.

<u>10.6.3 - Aplicații diverse ale procedeului de polimerizare în prezența unui catalizator acid</u>

In afara celor două procedee de aplicare , care reprezintă aproape totalitatea tratamentelor realizate cu rășini, în mediu acid, se găsesc menționate în literatură, numeroase alte procedee, care în general nu au fost urmate de cît de aplicații industriale reduse, cel puțin pentru moment.

- Astfel, un brevet francez, menţionează o variantă a procedeului de polimerizare la rece, care constă în:

- Depunerea pe ţesătură a răşinii reactante (5%)

- Uscarea ţesăturii pînă la obţinerea unei umidităţi reziduale de 3-4%;

- Fulardarea apoi a acestei ţesături într-o soluţie care conţine catalizator dizolvat într-un solvent. Se utilizează drept catalizatori: acidul clorhidric de 34% , sau clorură de acetil; ca solvenţi, alcoolul izopropilic sau white spirt (pentru acesta se adaugă un agent emulsionant).

- Depozitarea ţesăturii la temperatura ambiantă, 3 - 18 ore;

- Spălarea ţesăturii, pentru îndepărtarea acidităţii.

Acest procedeu conferă ţesăturilor unghiuri de revenire în stare umedă şi uscată satisfăcătoare, menţinînd în acelaşi timp rezistenţele la un înalt nivel.

- Un alt procedeu preconizat, constă în utilizarea de concentraţii foarte mari de catalizator acid, sau generator de acid, de exemplu de ordinul 150-200 g/l clorură de zinc, împreună cu o răşină reactivă de tip imidazol, sau carbamat. Incălzirea are loc la presiune, la 120-130°C, un timp foarte scurt (2 minute),apoi este urmată foarte rapid de clătire, pentru eliminarea acidităţii.
In general, unghiurile de revenire în stare uscată obţinute prin această metodă sînt slabe, în timp ce unghiurile de revenire în stare umedă sînt bune. Inlocuind răşinile reactive prin reactanţi livraţi ca.formaldehidă sau glioxal şi realizînd o preuscare, urmată de o polimerizare rapidă, la 140°C, unghiurile de revenire în stare uscată devin excelente.

- Alt procedeu, studiat de Shippe şi Cagliardi constă în aplicarea unei răşini termosensibile, nu numai prin fulardare, ci prin inducţie. Baia de răşină este îngroşată cu un produs clasic, ca hidroximetil celuloza şi aplicată pe ţesătură, cu ajutorul unui raclu. Se obţine o reticulare unică pe suprafaţă şi astfel o apărare excelentă a rezistenţelor la abraziune.

- Un alt procedeu, descris de H.Roth studiază posibilitatea pulverizării băilor de răşină pe ţesătură. Din cauza dificultăţilor de uniformizare a pulverizării, se preconizează folosirea unei camere de atomizare închisă.

10.6.4- Procedeul de aplicare prin polimerizare la cald, în prezența unui catalizator alcalin

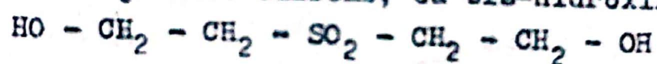
Unul din avantajele catalizei în mediu alcalin este acela că permite tratarea în aceiaşi baie a precondensatelor cu coloranţii reactivi.

Totuşi, tratamentele efectuate la temperatură înaltă, în prezența unui catalizator alcalin, provoacă pe ţesăturile celulozice o îngălbenire foarte puternică, care necesită o albire ulterioară.

Catalizatorii alcalini mai utilizaţi sînt:

- hidroxizii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase
- carbonaţii şi bicarbonaţii metalelor alcaline;
- săruri alcaline ca silicatul de sodiu, fosfatul de sodiu, fosfatul monoacid de amoniu;
- hidroxizii cuaternari de amoniu.

Primele răşini utilizate pentru acest procedeu au fost cele rezultate din sulfone, al căror cap de serie este divinilsulfona. Acest produs reticulează celuloza, oferind un excelent efect de negifonabilizare.
Totuşi, ca urmare a caracterului toxic şi lacrimogen, se utilizează de preferinţă alte sulfone, ca bis-hidroximetil sulfona:



$$HO - CH_2 - CH_2 - SO_2 - CH_2 - CH_2 - OH$$

Aplicarea acestor produse se face identic ca la procedeul de polimerizare la cald, în prezenţa unui catalizator acid.

Unghiurile de revenire în stare uscată şi umedă sînt apropiate cu cele obţinute prin procedeele în care se utilizează catalizatori acizi.

Studiind posibilităţile de aplicare a precondensatelor de uree-formol şi melamină formol, prin cataliză alcalină, s-a constatat că la utilizarea bicarbonatului de sodiu sau a clorurii de amoniu ca agenţi de cataliză, se obţin pe bumbac rezultate de negifonabilizare identice, în timp ce, pe viscoză, negifonabilizarea este net superioară prin cataliză acidă.

Incercări de folosire a carbamaţilor prin aceste procedee nu au oferit rezultate satisfăcătoare.

10.6.5 - Procedeul de aplicare în mediu apos, prin polimerizare la rece, în prezenţa unui catalizator alcalin

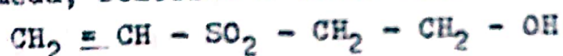
Sînt cunoscute o varietate de tehnologii care să permită tratarea neşifonabilă după acest procedeu.

- G.C.Tesoro a utilizat bishidroxietil sulfona (BHES), prin polimerizare în mediu alcalin în stare umflată (50-60% apă) obţinînd în final unghiuri de revenire în stare umedă excelente, dar în stare uscată asemănătoare cu ale ţesăturii netratate.

- D.M.Gagarine a folosit oxisulfura de divinil, obţinînd unghiuri de revenire în stare uscată bune şi stabilităţi dimensionale superioare .

Tesătura este impregnată cu soluţie de hidroxid într-o primă baie şi apoi printr-o soluţie de oxisulfură de divinil, şi depozitată apoi, la temperatura ambiantă, 8 ore. Proedeul poate fi realizat şi într-o singurăbaie.

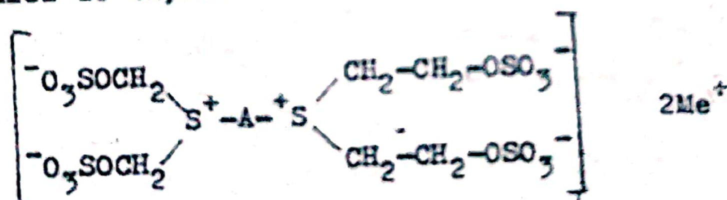
- D.M.Dorset obţine o creştere a unghiului de revenire în stare umedă, folosind 2-vinil sulfonil etanol



$$CH_2 = CH - SO_2 - CH_2 - CH_2 - OH$$

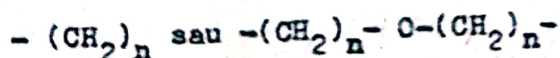
printr-o aplicare în două băi şi o depozitare de numai o oră.

Tot astfel, înlocuind această substanţă prin compuşi polisulfonici de tipul:



$$\left[\begin{matrix} {}^{-}O_3SOCH_2 \\ {}^{-}O_3SOCH_2 \end{matrix} \rangle S^{+}-A-{}^{+}S \langle \begin{matrix} CH_2-CH_2-OSO_3^{-} \\ CH_2-CH_2-OSO_3^{-} \end{matrix}\right] \quad 2Me^{+}$$

unde A este un compus liniar cu formula:



$$-(CH_2)_n \text{ sau } -(CH_2)_n-O-(CH_2)_n-$$

sau aromatic:

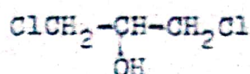


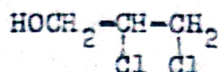
a obţinut îmbunătăţiri modeste ale unghiurilor de revenire în stare uscată, dar excelente în stare umedă (de la 150^{o}, la 260

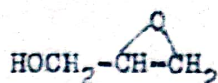
- Un alt procedeu de aplicare preconizează utilizarea de diclorhidrină sau epiclorhidrină, catalizate cu soluţii de săruri alcaline sau hidroxid de sodiu.

Produsele cele mai utilizate sînt:

Scanned with OKEN Scanner

1,3-diclor-2-propanol: 

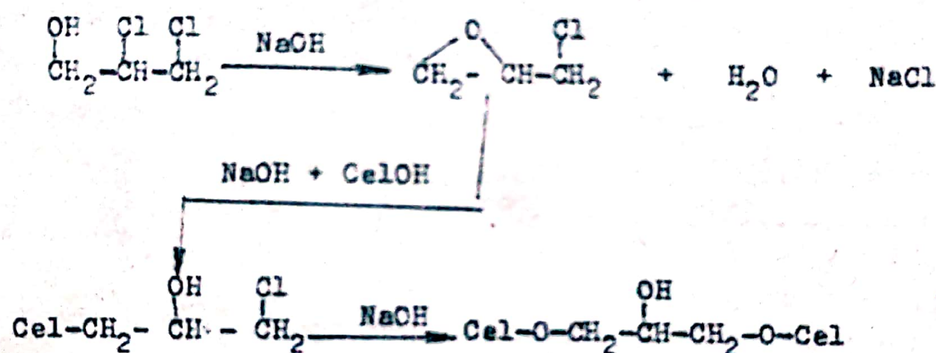
2,3-diclor 1-propanol: 

epiclorhidrina: 

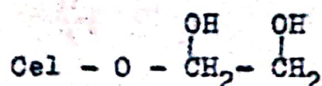
De obicei, tehnologia de aplicare este următoarea:

- Impregnarea țesăturii cu agenți de reticulare (unul din cele trei produse de mai sus, sau un amestec de două produse), cantitatea de reticulant depusă fiind de cca.15%.
- Tratarea țesăturii cu soluție apoasă care conține 10% NaOH și agent de înmuiere; grad de stoarcere 70%.
- Depozitarea țesăturii, ferită de evaporare, 12 ore.
- Spălare finală.

Reacțiile care au loc urmează mecanismul următor:



In cazurile în care condițiile de reacție nu sînt respectate, pot avea loc reacții secundare, mai ales cu formarea unui compus monofuncțional, care nu aduce o îmbunătățire a șifonabilității:

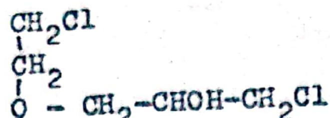


Acest procedeu de aplicare, care stă la baza procedeului „Bel-o-fast", prezintă în final, reveniri foarte bune în stare umedă, reveniri medii din șifonare în stare uscată, scăderi de rezistență relativ mici, comportare excelentă la spălare și clorare.

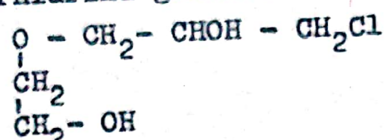
- Tot în scopul realizării procedeului de polimerizare în mediu alcalin, pe fibre celulozice în stare umflată, au mai

fost experimentate şi alţi derivaţi de cloroalchil, ca de exemplu:

-Epiclorhidrina glicerinei cu monoclorhidrina etilen glicolului (raport 1/1):

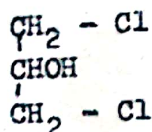


-Epiclorhidrina glicerinei cu etilen glicol (raport 1/1)



-Epiclorhidrina glicerinei cu etilenglicol (în rapoartele 1,5/1 şi 1,75/1)

-Diclorhidrina glicerinei:



Aplicarea acestor substanţe se realizează din dispersii apoase (350 g/l), catalizatorul fiind adus în contact cu ţesătura într-o a doua baie. Depozitarea se realizează la temperatura ambiantă, de la 6 - 16 ore.

10.6.6 - Alte variante de polimerizare în mediu alcalin

O variantă tehnologică, care permite obţinerea unor rezultate bune şi uniforme este următoarea:

- Fulardarea ţesăturii cu o soluţie de hidroxid de sodiu de concentraţii care să permită depunerea de 0,5-4%;
- Uscare pînă la o umiditate remanentă de 3-12%;
- Refulardarea într-o baie care conţine epiclorhidrina, cantitatea de produs depusă este de 4-12%;
- Depozitarea la 60°C, timp de 6 ore.

Acest procedeu, apropiat celui de vopsire Pad-Roll este utilizat în mică măsură.

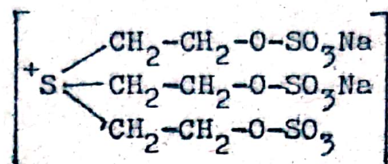
10.6.7 - Procedeul prin dublă polimerizare

Pentru realizarea acestui procedeu, pot fi avute în vedere următoarele posibilităţi:

- Utilizarea unei răşini care are două grupe reactive diferite, capabile de a se lega cu celuloza prin procedee de polimerizare diferite, de exemplu N-metilol-acrilamida;
- Aplicarea la o singură răşină a două polimerizări

similare, care conduc însă la grade de reticulare diferite;

- Utilizarea a două rășini diferite, din care una reacționează în mediu acid, în timp ce cealaltă nu reacționează cu celuloza de cît în mediu alcalin. Această posibilitate este utilizată în special în procedeul Teb-X-Cel, în care rășina de bază este o sare disodică a tri-B-sulfatul de etil sulfoniu:



In general, pentru a îmbunătăți unghiurile de revenire în stare uscată, se adaugă și altă rășină convențională, ca de exemplu, rășini pe bază de imidazolidonă.

Se menționează următoarea tehnologie:

-impregnare cu agenții de neșifonabilizare în perezența unui catalizator acid (clorura de zinc);

- uscare intermediară;
- polimerizare la 150°C, timp de 1-3 min;
- spălare în lățime, cu o baie alcalină
- clătire finală

Acest tratament de neșifonabilizare s-a experimentat și prin utilizarea diferitelor rășini cloro-alchil, de tipul:

1-monoclorhidrina glicerinei și etilenglicol (raport 1/1)
2-epiclorhidrina glicerinei și etilenglicol (raport 1/1)
3-epiclorhidrina glicerinei și etilenglicol (raport 1,5/1
4-epiclorhidrina glicerinei si etilenglicol (1,75/1)
5-diclorhidrina glicerinei.

Substanțele menționate au fost utilizate concomitent cu o rășină termosensibilă clasică, pe bază de hexametilol melamină și dimetiloletilenureea, în următoarele proporții:

-rășină cloro-alchil 35%
- rășină termosensibilă - 5%
- clorură de magneziu - 1,3%.

In urma tratamentelor aplicate, țesătura va prezenta următorii indici, menționați în tabelul 10.7.

De asemeni, creșterea cantității de produse bifuncționale în baia de tratare îmbunătățește sensibil rezistența la abraziune (figura 10.17)

Tabelul 10.7

	Unghiul de revenire uscat		Unghiul de revenire umed		Rezistenţa la rupere		Rezistenţa la abraziune		Efectul Wash and wear	
Depozitare	6 h	16 h	6 h	16 h	6 h.	16 h.	6 h.	16h.	6h.	16h.
Netratată	104		142		70		560		1-2	
Formula 1	252	238	262	264	45	46	236	269	5	5
Formula 2	142	188	156	266	62	53	500	377	3	4
Formula 3	230	232	288	282	50	49	553	528	4-5	4-5
Formula 4	236	232	284	274	48	50	628	705	5	5
Formula 5	236	228	248	258	50	50	193	431	4-5	4-5

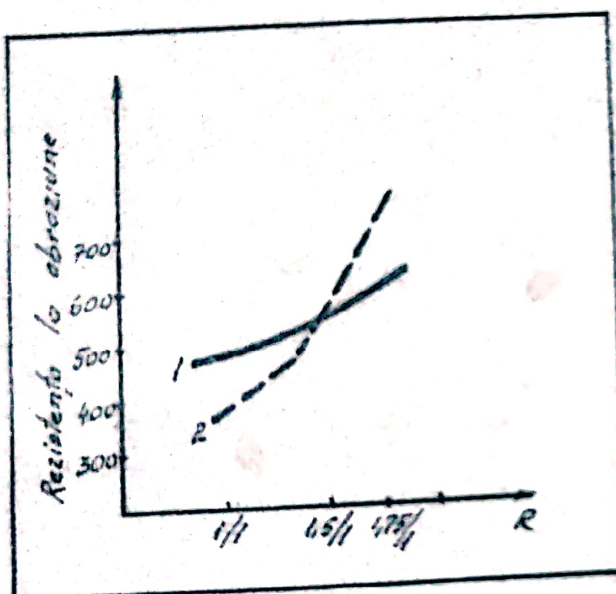


Fig. 10.17 - Influenţa raportului epiclorhidrină/glicol, asupra rezistenţei la abraziune:
1 - depozitare 6 ore
2 - depozitare 16 ore.

Unul din avantajele majore ale acestui procedeu este creşterea considerabilă a rezistenţei la clor şi la hidroliza acidă a răşinilor termosensibile sau reactive, utilizate concomitent cu reactivii cloro-alchil. După 10 tratamente de spălare alcalină la 100°C- clorare - uscare şi după 10 tratamente compuse din spălare alcalină la 100°C - hidroliză acidă - uscare, se constată diferenţe foarte mici faţă de proba netratată.

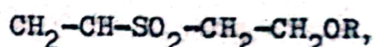
In tabelul următor sînt prezentate aceste rezultate, obţinute prin utilizarea reactanţilor de tipul cloro-alchililor corespund formulelor 3 şi 4.

Tabelul 10.8

	Rezistenţa la rupere după cicluri de spălare-uscare clorare.				Rezistenţa dinamometrică după cicluri de spălare-hidroliză acidă-uscare.			
	Iniţial	1 ciclu	5 cicluri	10 cicluri	Iniţial	1 ciclu	5 cicluri	10 cicluri
Formula 3	50	46	43	43	50	45	47	45
Formula 4	49	44	44	44	49	44	46	47

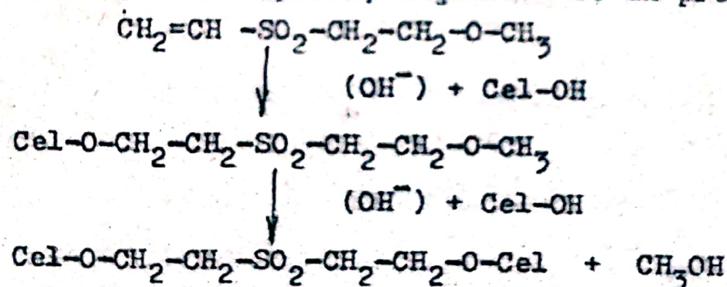
In procedeele de neşifonabilizare cu dublă polimerizare, mai pot fi folosite şi produse cu mai multe grupe reactive, capabile să reacţioneze cu celuloza cu formare de punţi eterice, în însă în condiţii diferite.

Studiind utilizarea sulfonelor asimetrice bifuncţionale de forma:



CH_2-CH-SO_2-CH_2-CH_2OR,

R fiind o grupare alchil sau hidrogen, s-a constatat că în prezenţa apei, aceasta poate reacţiona cu celuloza, prin gruparea vinilică, în mod asemănător unui reactant monofuncţional. Prin utilizarea unui catalizator şi sub acţiunea temperaturii, reticularea se poate completa, obţinîndu-se un produs bifuncţional:



CH_2=CH -SO_2-CH_2-CH_2-O-CH_3

↓ (OH^-) + Cel-OH

Cel-O-CH_2-CH_2-SO_2-CH_2-CH_2-O-CH_3

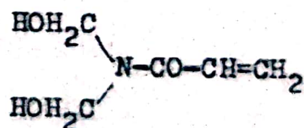
↓ (OH^-) + Cel-OH

Cel-O-CH_2-CH_2-SO_2-CH_2-CH_2-O-Cel + CH_3OH

Totuşi, produsele cele mai folosite sînt metilol-acrilamidele (sub formă de mono sau dimetilol acril amida):



HO-CH_2-NH-CO-CH=CH_2



HOH_2C \ N-CO-CH=CH_2 / HOH_2C

monometilol acrilamida dimetilol acrilamida

Tehnologia de aplicare a acrilamidelor este următoarea:

- Impregnarea ţesăturii celulozice într-o baie care conţine metilol acrilamida şi un catalizator acid, uscare şi polimerizare la 150°C.

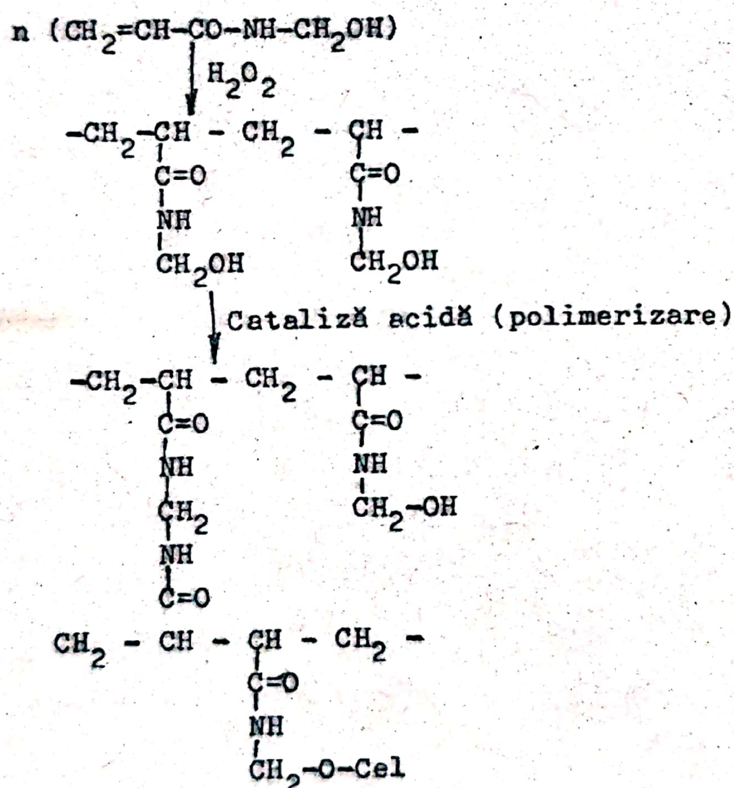
Se produce o primă reticulare a celulozei, pusă în evidenţă prin creşterea sensibilă a greutăţii ţesăturii tratate, fără însă a se remarca o ameliorare a şifonabilităţii.

După această fază, ţesătura se reimpregnează cu soluţia de catalizator alcalin, după care este tratată termic la 150°C, cînd are loc formarea celei de a doua punţi eterice între metilol acrilamidă şi celuloză.

Această reacţie este mai evidentă, cînd a doua polimerizare este realizată sub presiune.

O altă posibilitate de realizare a reacţiei grupelor vinilice ale metilol acrilamidei constă în utilizarea catalizatorilor pe bază de peroxizi, ca apa oxigenată sau persulfatul de amoniu.

In aceste cazuri reacţiile se desfăşoară conform schemei:

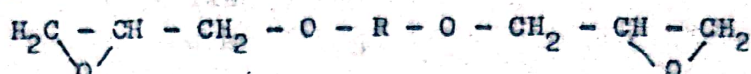


Se formează astfel o răşină tridimensională, obţinîndu-se şi o neşifonabilitate convenabilă, fără a fi excepţională.

Persulfaţii acţionează ca şi catalizatorii acizi, provocînd reacţii ale grupelor metilol cu grupele hidroxilice ale celulozei.

10.6.8 - Procedeul de aplicare din solvenţi, cu polimerizare la temperatură înaltă

-Unul din primele procedee menţionate în literatură este acela preconizat de Shell, pentru utilizarea răşinilor epoxidice. El constă în dizolvarea unei răşini epoxidice, ca de exemplu:

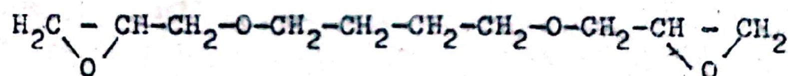


(R fiind un radical hidrocarbonat al fenolului), într-un solvent miscibil cu apa (de exemplu alcool izopropilic), cu care se amestecă în proporţiile: 100 p. răşină; 140-120 p. alcool izopropilic; 420-140 p. apă; 20 p. catalizator.
Ţesătura impregnată în această baie este stoarsă pînă la o umiditate de 60-65%, uscată la temperatura de 60°C şi tratată termic 5 minute la 160°C.

Prin acest procedeu, Shell menţionează creşterea unghiurilor de revenire cu 52,8% şi scăderea rezistenţei la purtare, cu 22,4%.

Ruth R. Benerito, Beverly G.Webre au studiat în mod deosebit reacţiile răşinilor epoxidice bifuncţionale, pe celuloză.

Cu primul produs analizat: diglicidil eterul diolbutanului:



dizolvat în metanol şi polimerizat în mediu acid, catalizator fluoboratul de zinc, ei constată, variind temperatura de polimerizare, existenţa a două puncte optime, care produc unghiuri de revenire maxime, atît în stare uscată, cît şi la umezire (10.18)

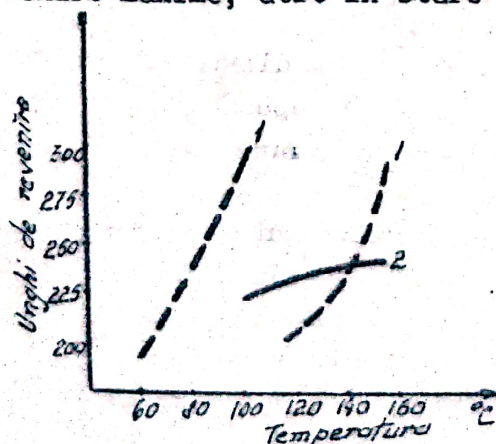


Fig. 10.18 - Variaţia unghiurilor de revenire în stare uscată, în funcţie de temperatura de polimerizare.
1 - procedeu de aplicare din solvenţi;
2- aplicare din soluţii apoase.

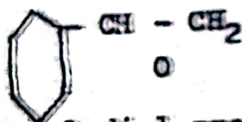
Scanned with OKEN Scanner

Unghiurile de revenire în stare uscată şi umedă cresc, în funcţie de durata şi temperatura de polimerizare; din punct de vedere al scăderii rezistenţei se observă rezultate diferite, funcţie de temperatura de polimerizare, conform tabelului 10.9.

Tabelul 10.9

	Unghiul de revenire uscat		Unghiul de revenire umed		Rezistenţa la abrazi-une		Rezistenţa dinamome-trică	
Temperatura de polimerizare	100°	150°	100°	150°	100°	150°	100°	150°
Diglicidil eterul diol butanului, în soluţie apoasă	227	242	223	248	52,4	37,9	68,3	56,5
Diglicidil eterul butanului, în soluţie de metanol	309	262	306	283	37,3	35,1	64,9	50,5

Rezultate asemănătoare au fost obţinute şi la folosirea dioxil de vinil ciclohexan:



şi cu diglicidil eter al diol propanului, în ambele cazuri, catalizatorul fiind fluoboratul de zinc.

10.6.9 - Procedee de aplicare din solvenţi, cu polimerizare la temperatura ambiantă

Aceste procedee pleacă de la 1,3 dicloro-2 propanol şi de la esterii acestuia (acetic, propionic, butiric).

Tratamentul se realizează astfel:

- impregnarea ţesăturii cu răşină dizolvată în tetraclorură de carbon, cantitatea de răşină depusă fiind 5-40%;
- uscare timp de o oră la temperatura ambiantă, pentru eliminarea solventului;
- polimerizarea la temperatura ambiantă, în prezenţa unui catalizator alcalin (soluţie 20% NaOH), timp de 4 ore.

Tratamentul este terminat cu operaţiile de spălare, acidulare, clătire, pentru eliminarea alcalinităţii.

Se obţine o creştere a unghiului de revenire în stare

umedă, în timp ce unghiul de revenire în stare uscată, descrește.

Compuşii epoxi şi halogenhidrinele catalizate cu soluţii puternic alcaline, la temperatura ambiantă, conduc la înrăutăţiri ale unghiurilor de revenire în stare umedă şi o creştere a reprizei (fig,10.19)

Creşterea lungimii lanţurilor grupei esterice (deci a greutăţii moleculare) provoacă de asemenea diminuarea unghiului de revenire în stare umedă, concomitent cu reducerea pierderilor de rezistenţă a ţesăturilor (fig. 10.20)

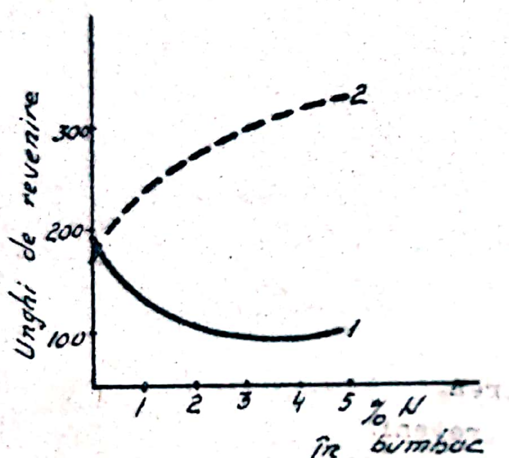


Fig.10.19 - Variaţia unghiurilor de revenire, în funcţie de cantitatea de răşină depusă
1 - în stare uscată ;
2 - în stare umedă.

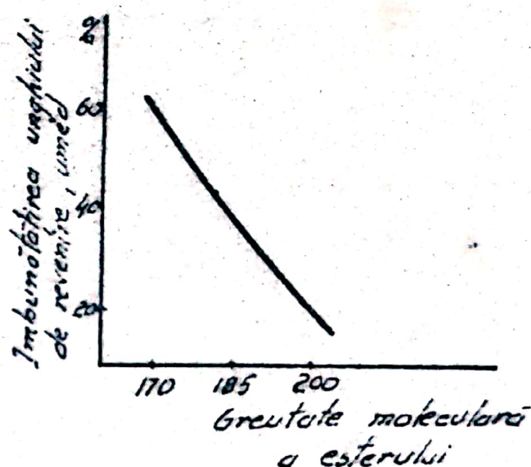
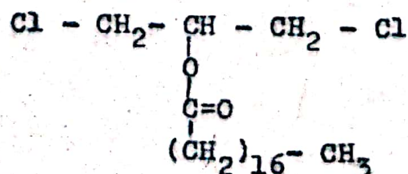


Fig.10.20 - Variaţia unghiurilor de revenire în stare umedă, funcţie de greutatea moleculară a esterilor.

Un studiu suplimentar, realizat prin folosirea esterilor diclor-propanului, nu a evidenţiat îmbunătăţirea indicilor de neşifonabilizare, dar a condus la creşteri importante ale rezistenţei la abraziune.
Astfel, cu esterul stearil:



s-au obţinut creşteri masive ale rezistenţei la abraziune.

10.6.10 - Alte procedee de aplicare din solvenţi

S-a studiat posibilitatea obţinerii de ţesături de bumbac negifonabile, prin esterificarea cu cloruri ale acizilor mono funcţionali cu catenă lungă. Procedeul de aplicare constă în impregnarea materialului preuscate cu o soluţie de clorură a unui acid (exemplu clorură de stearil) într-un solvent (dimetil formamida), la temperatura de 60°, un timp determinat (conform tabelului următor):

Tabelul 10.10

Durata de reacţie	Unghiul de revenire în stare uscată	Unghiul de revenire în stare umedă
30 minute	225	185
60 minute	238	211
90 minute	248	203
180 minute	242	207
270 minute	232	190
360 minute	224	203
Netratată	190	147

Alte cercetări înregistrează la compuşii monofuncţionali o îmbunătăţire a unghiurilor de revenire, odată cu creşterea greutăţii moleculare a acestora (fig. 10,21)

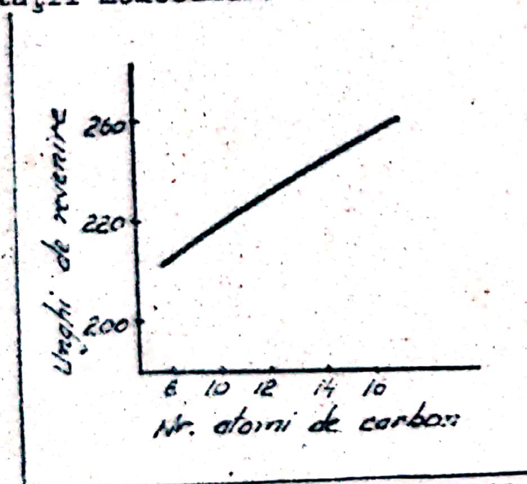


Fig. 10.21 - Influenţa lungimii lanţului molecular, asupra unghiului de revenire în stare usctă.

In general, concluziile asupra folosirii clorurilor acizilor monofuncţionali, prin procedeele cu solvenţi, sînt:

-unghiul de revenire în stare umedă creşte de la produsele cu 8 atomi de carbon , pînă la 18 atomi de carbon în moleculă;

- unghiul de revenire în stare uscată e superior celui

în stare umedă, în cazul produselor cu catene saturate;

- prezenţa unei grupe hidroxilice sau a unei legături duble îmbunătăţeşte proprietăţile neşifonabile ale ţesăturii. Astfel, cu clorura acidului linoleic se obţin unghiuri de revenire în stare uscată de 301° şi în stare umedă de 288°.

- gruparea fenil contribuie la o ameliorare sensibilă a unghiurilor de revenire.

<u>10.6.11 - Procedeul de aplicare în fază de vapori</u>

Dacă aplicarea pe materialele textile a tratamentelor în fază de vapori este cunoscută de mult timp, utilizarea răşinilor termosensibile sau reactive după acest procedeu nu a căpătat o mare importanţă, de cît în ultimii ani.
Au fost găsite cinci clase de reacţii, care pot interveni în apretarea în fază de vapori, pentru modificarea fibrelor celulozice: alchilare, esterificare, reticulare, polimerizare, grefare

Cu toate acestea, pînă în prezent, cercetările de laborator referitoare la îmbunătăţirea unghiurilor de revenire din şifonare, au fost făcute numai asupra reticulării, în cea mai mare parte asupra utilizării formaldehidei gazoase.
Celelalte clase de reacţii au fost studiate pentru alte tratamente, ca:

-apreturi hidrofuge, obţinute prin aplicarea pe ţesături a monomerilor de clorsilane;

- apreturi anti-murdărire, oleofuge sau hidrofuge, obţinute prin grefarea pe bumbac a unui perfloro-acrilat, în prezenţa azotatului de amoniu ca iniţiator;

- apreturi ignifuge sau fungicide, obţinute prin esterificare.

Aceste noi metode de aplicare prezintă următoarele avantaje:

- posibilitatea de a controla localizarea reacţiei în fibră, prin precondiţionarea sau preimpregnarea bumbacului;

- posibilitatea formării de polimeri chiar în structura fibrei; în locul aplicării unui singur strat pe suprafaţa produsului, cum se obţine în cazul folosirii polimerilor preformaţi;

- posibilitatea utilizării produselor pure, care nu conţin nici solvent, nici emulgator, nici stabilizator;

- posibilitatea obţinerii de apreturi noi permanente,

păstrînd în acelaşi timp rezistenţele dinamometrice şi la abraziune superioare celor obţinute prin utilizarea metodelor de aplicare convenţionale;

- posibilitatea limitării consumului de produse, restrîngînd reacţia numai la modificări de suprafaţă, ca în cazul hidrofugării şi oleofobizării;

- posibilitatea utilizării unei scări de temperatură largi pentru modificarea celulozei, micşorînd astfel la maxim degradarea fibrelor.

Primul produs care a fost utilizat prin această metodă a fost formaldehida. Acest reactiv chimic, care stă la baza celor mai multe răşini textile, nu a avut pînă în prezent utilizare, datorită mirosului şi volatilităţii sale.
Prin proedeul de aplicare în fază de vapori, H.Guthrie preconiza următoarea tehnologie:

- impregnarea ţesăturii cu o soluţie apoasă de formol;
- uscare;
- expunerea ţesăturii în atmosferă de vapori de acid formic, la 60°C.

Pentru realizarea neşifonabilizării s-a folosit iniţial un amestec de paraformaldehidă şi acid clorhidric sub formă de pudră. Această pudră este introdusă în recipientul de evaporare, în care ţesătura este menţinută 20 - 30 ore. Pentru o cantitate de 0,48% formol depusă, Guthrie a găsit unghiuri de revenire în stare uscată şi umedă, de 280-300°, dar şi scăderi ale rezistenţei, cu cca. 50% (fig.10.22)

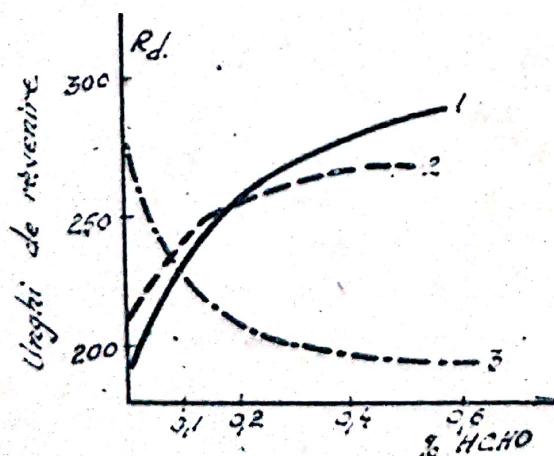


Fig.10.22 - Influenţa cantităţii de formol fixată, asupra indicilor:
1-unghi de revenire în stare uscată;
2- unghi de revenire în stare umedă;
3 - rezistenţa dinamometrică

Pornind de la rezultatele obţinute de Guthrie, a fost cercetată influenţa diferiţilor factori , în cazul unui sistem în care ţesătura este tratată într-o cameră izolată cu vapori de formaldehidă şi acid clorhidric, care se introduc separat, în proporţii determinate.

Astfel, figura 10.23 ilustrează influenţa temperaturii în acest sistem, iar figura 10.24 influenta duratei.

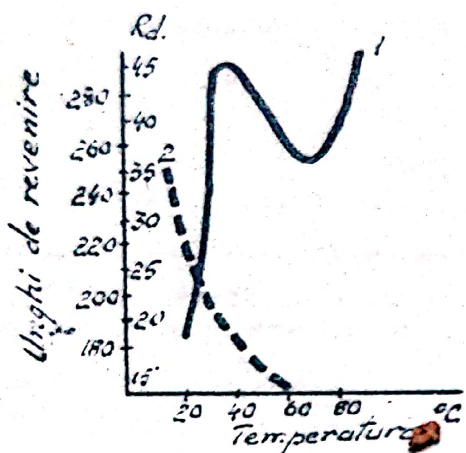


Fig.10.23 -Influenţa temperaturii asupra indicilor ţesăturii:
1 - unghi de revenire în stare uscată;
2 - rezistenţa dinamometrică.

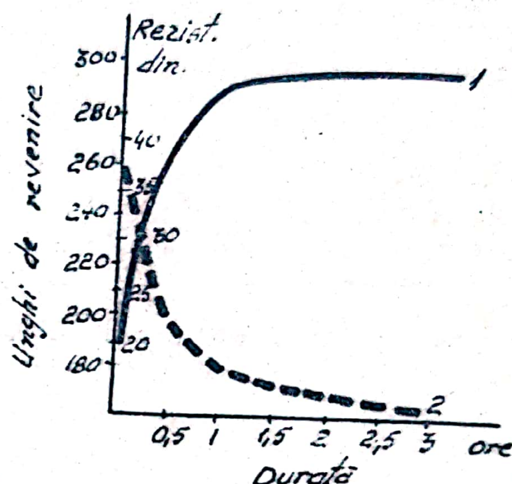


Fig.10.24 - Influenţa duratei asupra indicilor:
1- unghi de revenire în stare uscată;
2 - rezistenţa dinamometrică.

De asemeni, o influenţă mare o exercită umiditatea conţinută de ţesătură, în timpul expunerii (fig. 10.25)

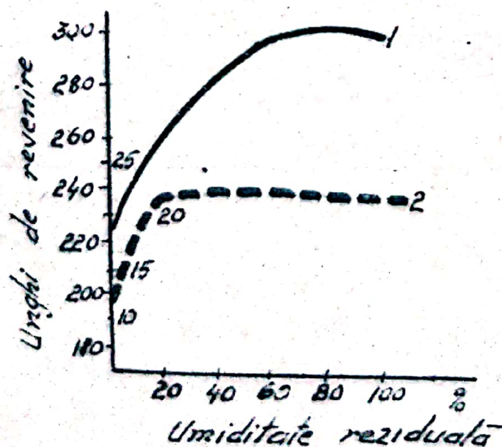


Fig.10.25 -Influenţa conţinutului de umiditate, asupra indicilor:
1- unghi de revenire în stare uscată;
2-rezistenţa dinamometrică.

S-a constatat că rezistenţele dinamometrice nu sînt modificate la expuneri între 20% şi 100% umiditate relativă, în timp ce unghiurile de revenire variază foarte mult.

Apreturile astfel obţinute prezintă următoarele avantaje:

- permanenţă excelentă la spălări şi hidroliză acidă;
- repriza bumbacului tratat este afectată foarte puţin în raport cu repriza bumbacului netratat.

Folosindu-se prin acelaşi procedeu, conform studiilor lui G.R.Ferrante, epiclorhidrina în fază de vapori, în prezenţa fluoboratului de zinc, drept catalizator, s-au obţinut următoarele rezultate:

Tabelul 10.1

	Unghiul de revenire în stare uscată	Unghiul de revenire în stare umedă
Expunere 5 minute la vapori de epiclorhidrină	231	239
Expunere 5 minute la vapori de epiclorhidrină, urmat de tratament cu NaOH	238	289

Rezultate foarte bune, mai ales pentru unghiuri de revenire în stare umedă au fost obţinute şi prin tratarea cu diverşi compuşi amidici, urmată de expunerea la vapori de formaldehidă, catalizată de acid formic (tabelul 10.12)

Tabelul 10.12

	% creştere în greutate	Unghiul de de revenire în stare umedă	Unghiul de revenire în stare uscată
-Uree	13,0	152	150
-Etilen-uree	9,7	150	138
-Etilen-carbamat	0,4	124	97
-Formamida	0,1	126	100
-Triazona	8,0	135	118
-4,5 dihidroxi-monoureea	10,0	153	147

Capitolul 11 - PRESAREA PERMANENTA

Presarea prmanentă sau „Permanent -Press face parte din gama procedeelor care ameliorează proprietăţile de confort ale materialelor textile. Prin el se conferă confecţiilor o formă permanentă, lavabilitate uşoară, recontractibilitate, rapiditate uşoară, revenire din şifonare atît în stare uscată cît şi în stare umedă indici fizico-mecanici buni, preţ de cost convenabil, etc.

La baza aplicării tratamentelor„Permanent Press" a stat realizarea plasticizării bumbacului prin acetilare, realizată de E.M.Buras, S.R.Hobart, A.S.Cooper. Totuşi, realizarea pliseurilor permanente nu a fost posibil de realizat industrial, de cît după folosirea produselor capabile să ia forme impuse sub acţiunea temperaturii şi a presiunii.

In acest scop au putut fi utilizate două clase de produse:

- răşinile termoplastice;
- răşinile termosensibile, sau reactive.

Răşinile reactive prezintă faţă de primele următoarele avantaje, care le fac preferabile în realizarea obiectivelor acestui procedeu:

- conferă ţesăturilor o bună neşifonabilitate şi o permanenţă a cutelor realizate;
- conferă permanenţă la spălare a efectelor;
- se stabilesc legături covalente între răşină şi fibrele celulozice;
- puncte de înmuiere la temperaturi mult mai ridicate de cît cele prezentate de răşinile teroplastice.

Procedeul de aplicare descris consta în următoarele:

- Impregnarea ţeşăturii într-o soluţie ce conţine precondensatul de uree-formol sau metilol-melamină, catalizator emolient;
- Stoarcere 70-80%;
- Uscare la 90-95°C (pentru a evita polimerizarea răşinii); Umiditatea remanentă în ţesătură după uscare trebuie să fie între 2-8%.
- După confecţionare se realizează o plisare , la presiune şi temperatură (pentru îmbrăcăminte uşoară şi medie: 15

minute la 175-215°C, pentru îmbrăcăminte grea, 15-20 minute, la 220-230°C.

Astăzi există numeroase procedee de realizare a efectului de presare permanentă, în funcţie de tehnologia adoptată şi de agenţii de reticulare folosiţi.

11.1 - Procedee „Post-condensare" - (Post-Cure)

Tehnica acestor procedee, cu polimerizare „întîrziată", constă în tratarea materialului textil cu o răşină reactivă care reticulează celuloza numai în anumite condiţii, uscare şi depozitarea materialului, urmărindu-se ca reticularea cu celuloza să se producă abia după confecţionare, în momentul presării sau a unei confecţionări ulterioare.

Pentru realizarea procedeului a fost necesar de soluţionat următoarele probleme:

- alegerea răşinii;
- alegerea catalizatorului;
- stabilirea condiţiilor de tratare.

Dintre posibilităţile de rezolvare tehnologică a acestei tehnici se cunosc:

11.1.1 - Procedeul Koratron

Acest vechi procedeu, răspîndit în S.U.A. constă în următoarele operaţii:

La apretor:

- fulardare într-o baie care conţine agentul reactant şi catalizatorul;
- uscare la temperatură joasă;
- eliminarea contracţiei;
- depozitare.

La confecţioner:

- depozitare;
- confecţionare;
- depozitare;
- plisare permanentă (prin presare);
- polimerizare la temperatură înaltă.

Alegerea răşinii este în funcţie de condiţiile impuse materialului şi de condiţiile speciale de tratament.

Prima caracteristică impusă răşinii este stabilitatea în stare nepolimerizată. Tesătura sensibilizată, care conţine o răşină şi un catalizator este depozitată înainte de confecţi-

onare; este de dorit ca în acest timp (care poate dura şi luni), să nu se producă nici o modificare datorită polimerizării.

H.B.Golştein şi J.M.May au studiat comportarea la depozitare a mai multor răşini obţinute plecîndu-se de la grupări chimie diferite:

- dihidroxietilen-uree (DMDHEU)
- etilen-uree (DMEU)
- pe bază de uretane
- pe bază de triazine,

şi au găsit următoarele rezultate privind efectul depozitării asupra păstrării cutelor:

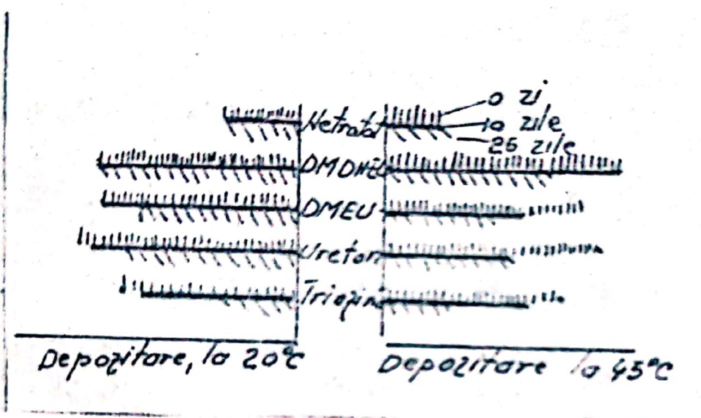


Fig. 11.1- Efectul duratei de depozitare asupra permanenţei cutelor.

Se remarcă că dimetilol dihidroxietilen ureea prezintă o stabilitate la depozitare superioară, chiar la temperatura de 43°C. In cazul folosirii carbamaţilor se constată o scădere considerabilă a conţinutului de azot şi formol în fibră, după o durată de depozitare mai mare, deşi gradul de negifonabilizare rămîne intact. Această pierdere în timpul depozitării explică necesitatea depunerii unei cantităţi în exces de răşină pe material, 6% în locde 4%.

Si în alegerea catalizatorului intervin mai mulţi factori

- să evite condensarea răşinii în timpul depozitării;
- să fie suficient de puternic pentru a realiza polimerizarea perfectă a răşinilor, condiţie esenţială pentru obţinerea unui apret rezistent la clorare, hidroliză acidă şi spălări alcaline;
- să nu favorizeze apariţia mirosului la depozitare sau în cursul polimerizării;
- să nu afecteze gradul de alb şi nuanţa vopsirilor;
- să nu degradeze materialul textil.

R.M.Kullman, R.M.Reinhardt au testat următorii catalizatori: azotatul de zinc, clorura de magneziu și clorhidratul de 2-amino 2-metil 1-propanol ($R-NH_2HCl$) asupra dimetilol etilen ureii și dimetilol etil carbamatului, obținînd următoarele rezultate: (tab.11.1)

Tabelul 11.1

	Rășina	DMEU			DMEC			Netratată.
	Catalizator	$Zn(NO_3)_2$	$MgCl_2$	RNH_2HCl	$Zn(NO_3)_2$	$MgCl_2$	RNH_2HCl	
Fulardare - uscare - polimerizare	% N_2	1,43	1,33	1,39	0,69	0,67	0,67	
	Unghi de revenire	286	284	279	264	258	262	189
	Rezistența la abraziune	880	900	887	793	893	820	2087
	Rezistența dinamometrică	31,2	29,3	33,8	32,1	35,3	32	52,5
	% rezistență după clorare	100	98	94	99	104	104	96
Fulardare - uscare - depozitare 35 zile	% N_2	1,48	1,42	1,42	0,48	0,41	0,52	
	Unghi de re-venire	262	215	223	140	144	136	189
	Rezistența la abraziune	1057	1807	1740	2394	2174	2626	2087
	Rezistența dinamometrică	44,1	53,1	46,2	50,4	49,7	51,4	52,5
	% rezistență după clorare	9	8	8	93	94	94	96
Fulardare - uscare - depozitare 35 zile - spălare	% N_2	0,81	0,32	0,54	0,03	0,04	0,03	
	Unghi de re-venire	195	161	169	155	149	155	189
	Rezistență la abraziune	1533	1780	1673	1900	1973	1954	2087
	Rezistență dinamometrică	44,4	48,6	49,1	47,7	45,8	46,1	52,5
	% rezistență după clorare	12	10	8	9,5	100	99	96

Prin procedeul cu polimerizare întîrziată clorura de magneziu oferă cele mai bune rezultate în cazul dimetilol-etilen ureea; în cazul dimetilolcarbamatului, rezultate asemănotore oferă catalizatorii clorură de magneziu şi azotat de zinc.

Dezavantajul prezentat de procedeul descris este slaba rezistenţă la abraziune a materialului; cînd rezistenţele dinamometrice finale ajung la 50-60% din rezistenţele iniţiale, rezistenţele la abraziune ajung la valori de 25-30% din valorile iniţiale.

Pentru remedierea acestui dezavantaj, au fost propuse mai multe soluţii:

- Adăugarea în baia de impregnare cu precindensat a unor auxiliari, „întăritori" la abraziune, ca:
  - emulsii de polietilenă;
  - emulsii de polipropilenă;
  - emulsii de poliuretan;
  - emulsii acrilice.

Compararea efectelor principalilor întăritori la abraziune este redată în tabelul 11.2

Tabelul 11.2 - Rezistenţe la abraziune

	Depozitare			
	-	8 zile	o lună	3 luni
Emulsie acrilică	92	164	155	97
Emulsie polietilenică	76	38	90	82
Emulsie de polipropilenă	122	173	133	181
Emulsie siliconică	153	131	156	151
Emulsie de silice	89	120	145	129
Fără întăritor	65	115	89	128
Tesătură martor	560			

- Mercerizarea înainte de tratamentul permanent-press conduce la rezistenţe la abraziune mai bune.
- Grefarea de monomeri termoplastici
- Utilizarea de amestecuri cu fibrele sintetice.

W.Denyes şi R.C. Forrester au studiat influenţele fibrelor sintetice în amestec cu bumbacul şi au constatat că proporţii de poliester care depăşesc 30%, prezintă rezistenţe la abra

ziune superioare, cu valori mai ridicate de cît cele prezentate de materialele netratate (fig.11.2, 11.3).

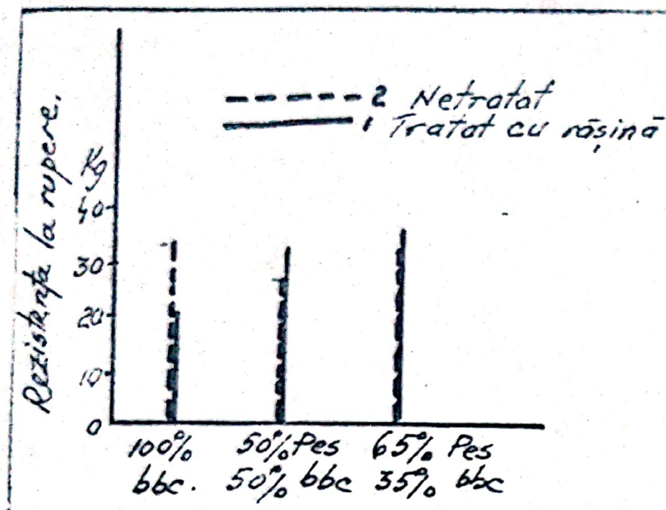


Fig. 11.2

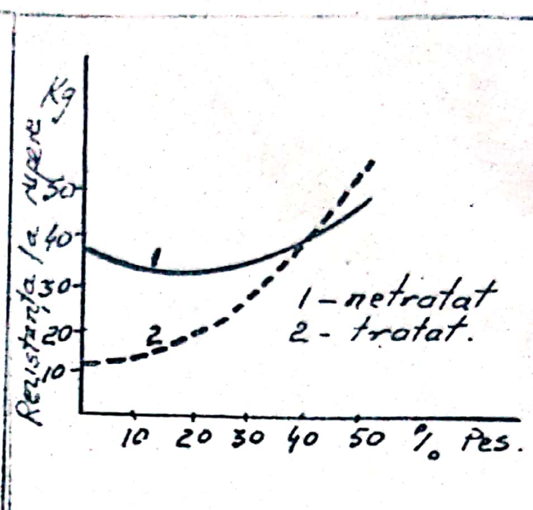


Fig.11.3

In aplicarea procedeului „Koratron" alegerea materialului prezintă o importanţă deosebită. Ea este condiţionată de trei factori principali:

- presarea;
- polimerizarea totală a rășinii;
- stabilitatea dimensională.

Presarea este o operaţie importantă , care creiază, în cazul unei operaţii necontrolate defecte ireversibile. Ea este legată de utilajul folosit și de sistemele de contro ale acestuia.

Presarea în procedeul „Koratron" constă într-o trecere sub presă timp de 15 secunde, la temperaturi cuprinse între 140 și 170°C, la forțe de presare în jur de 600 g/cm^2.
Durata de 15 secunde a presării constă din cicluri formate de: vaporizare - 5 secunde, uscare-5 secunde, aspirare-5 secunde.

Polimerizarea totală a rășinii impune utilizarea după presare a unei etape de polimerizare, printr-un tratament termic. Se poate proceda în două moduri:

- „Batch-cure" (polimerizare discontinuă), care constă în tratarea materialului 12-15 minute la 160-170°C.
- „Continuons cure" (polimerizare continuă), materialul fiind supus unui tratament de 150-170°C, timp de 4-5 minute.

Stabilitatea dimensională legată de stabilitatea de

formă şi de dimensiuni a confecţiei şi impune folosirea unei aţe de cusut speciale.

Din cele menţionate reuzultă condiţiile optime de tratare:

-In secţia de finisare:Condiţiile de tratare sînt axate în mod deosebit în vederea realizării unei ţesături sensibilizate, care să conţină răşina sub formă de monomer.

Condiţii esenţiale, în afara alegerii răşinii adecvate şi a catalizatorului mai sînt:

- timpul de uscare, care este determinat de umiditatea reziduală care trebuie să fie cuprinsă între 2 şi 8% peste umiditatea naturală (repriza);

- temperatura de uscare, care trebuie să satisfacă două condiţii:să fie cît mai ridicată posibil, pentru a reduce timpul de trecere şi o creştere a productivitate a muncii;

- să fie suficient de coborîtă, pentru a nu provoca întreruperea polimerizării.

- In secţia de confecţii, trebuie evitată polimerizarea integrală pentru a evita mirosul. De asemeni, o suprapolimerizare poate provoca contracţia ţesăturii sau sublimarea coloranţilor.

11.1.2 - Procedeul Fixaform

Este identic ca tehnologie şi condiţii de lucru cu proedeul Koratron, diferenţele provenind din utilajul diferit.

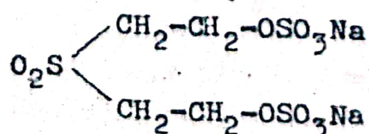
11.1.3 - Procedeul „Post-cure" (Post condensare)

In acest procedeu se folosesc compuşii reactivi, sulfone şi sulfoxizi.

Particularitatea constă în folosirea catalizatorilor alcalini (de exemplu hidroxidul de sodiu), în prezenţa căruia se stabilesc legături de reticulare cu celuloza.

Un tratament specific bumbacului constă în :

- impregnarea cu o soluţie care conţine:
  - 17% sarea de sodiu a disulfatului de etil-sulfoxid:



  - 4,4% sodă caustică,
- uscare la temperatură joasă; polimerizare la 160°C.

formă şi de dimensiuni a confecţiei şi impune folosirea unei aţe de cusut speciale.

Din cele menţionate reuzultă condiţiile optime de tratare:

-In secţia de finisare:Condiţiile de tratare sînt axate în mod deosebit în vederea realizării unei ţesături sensibilizate, care să conţină răşina sub formă de monomer.

Condiţii esenţiale, în afara alegerii răşinii adecvate şi a catalizatorului mai sînt:

- timpul de uscare, care este determinat de umiditatea reziduală care trebuie să fie cuprinsă între 2 şi 8% peste umiditatea naturală (repriza);

- temperatura de uscare, care trebuie să satisfacă două condiţii:să fie cît mai ridicată posibil, pentru a reduce timpul de trecere şi o creştere a productivitate a muncii;

- să fie suficient de coborîtă, pentru a nu provoca întreruperea polimerizării.

- In secţia de confecţii , trebuie evitată polimerizarea integrală pentru a evita mirosul. De asemeni, o suprapolimerizare poate provoca contracţia ţesăturii sau sublimarea colorantilor.

11.1.2 - Procedeul Fixaform

Este identic ca tehnologie şi condiţii de lucru cu proedeul Koratron, diferenţele provenind din utilajul diferit.

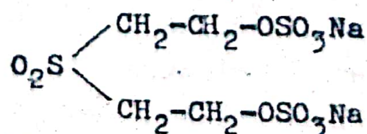
11.1.3 - Procedeul „Post-cure" (Post condensare)

In acest procedeu se folosesc compuşii reactivi, sulfone şi sulfoxizi.

Particularitatea constă în folosirea catalizatorilor alcalini (de exemplu hidroxidul de sodiu), în prezenţa căruia se stabilesc legături de reticulare cu celuloza.

Un tratament specific bumbacului constă în :

- impregnarea cu o soluţie care conţine:
  - 17% sarea de sodiu a disulfatului de etil-sulfoxid:



  - 4,4% sodă caustică,
- uscare la temperatură joasă; polimerizare la 160°C.

11.1.4 - Posibilități de îmbunătățire a rezistenței la abraziune

Pentru remedierea acestui defect s-au propus diferite metode:

- A.S.Cooper, A.M.Wolker au propus realizarea unui tratament Permanent-Press, plecînd de la o țesătură care prezintă alternativ, zone cu densitate mare de reticulare între celuloză și rășină și zone cu densitate mica de reticulare.

Realizarea acestui fapt a fost realizat prin inducția unei băi de rășină, pe una din fețele țesăturii.

Procedeul de aplicare utilizat în acest caz este:

- Realizarea unei băi de rășină care conține catalizatorul și un agent convențional de aglutinare;
- Inducția rășinii pe una din fețele țesăturii, cu ajutorul unui dispozitiv cu raclu;
- Uscarea și polimerizarea, identice cu cele din procedeul clasic.

O comparație între indicii materialului tratat prin procedeul clasic și acesta, prezintă următoarele date:

Tabelul 11.3

Indici	Țesătură netratată	Țesătură tratată clasic (fulardare	Țesătură tratată prin inducție
Unghi de revenire în stare uscată	150	285	268
Unghi de revenire în stare umedă	144	261	263
Rășină depusă (% substanță uscată)	0	8,7	3,9
Rezistența dinamometrică, urzeală	72	31	45
Rezistența la purtare	1265	690	450
Abraziune, pe fața neindusă	1520	600	2470
Abraziune, pe fața indusă	-	850	1750

Se observă o îmbunătățire a rezistenței la abraziune, chiar față de țesătura netratată.

- Efecte similare se obțin și dacă se procedează astfel:
  - Impregnare în condiții obișnuite, cu soluția de agent de tratare, cu catalizator acid;
  - Uscare;

- Depunerea pe una din fețele țesăturii a unui produs care anulează acțiunea catalizatorului, ca de exemplu, carbonatul de sodiu sau ureea.

In acest caz se obțin următoarele îmbunătățiri:

Tabelul 11.4

Produse adăugate	Unghiuri de revenire stare uscată	Unghiuri de revenire stare umedă	% rămase după după abraziune
0,1% Na_2CO_3	278	271	28
0,5% Na_2CO_3	276	254	30
1% Na_2CO_3	264	273	32
5% Na_2CO_3	249	223	37
1% uree	256	268	25
2% uree	259	264	27
4% uree	256	250	32
6% uree	234	257	43
Procedeu clasic	285	268	17

- Una din posibilitățile interesante de realizare a unui apret selectiv, are la bază fenomenul de migrare a acestuia, în timpul uscării.

După fulardarea într-o soluție de rășină, țesătura se usucă pe o suprafață de contact. Se produce o migrare a agentului spre fața încălzită și o îmbunătățire sensibilă a rezistenței la abraziune.

Tabelul 11.5

Durata de contact la 200°C	Unghiuri de revenire uscat	Unghiuri de revenire umed	Rezistența la abraziune
-	145	131	2600
5 secunde	143	131	2420
10 secunde	149	128	2990
15 secunde	145	128	3840
30 secunde	141	123	4240
60 secunde	146	125	3250

11.2 - Procedee de realizare a „Permanent-Press" prin precondensare („Pre-Cure")

Specificul acestor procedee este realizarea reacţiei de polimerizare integral în secţia de finisare, Răşina formată trebuie să devină plastică sub acţiunea vaporilor şi a căldurii, pentru a putea fi astfel, modelată prin presare.

Astăzi există numeroase procedee de realizare a efectului de presare permanentă prin precondensare.

- Procedeul Sharp-Shape, aplicat în special la amestecurile 75% bumbac + 25% poliamidă, constă în polimerizarea răşinii în secţia de finisare, o pre-presare a îmbrăcămintei la o presă convenţională cu abur şi o presare definitivă la 230°C, 20 - 25 secunde.

- Procedeul Cone-Press constă în aburirea confecţiei, în locul pliurilor, cu o soluţie specială (Cone-Press-Solution), în scopul ruperii legăturilor dintre celuloză şi răşină. Aceste legături sînt apoi refăcute în timpul presării la 160°, 3 min.

- Procedeul Never-Press implică o combinaţie între calităţile fizico-mecanice ale firelor şi finisarea specială cu răşini. Tesăturile sînt echilibrate, într-un mod bine stabilit, în urzeală şi în bătătură, cu precis, care permite apoi polimerizarea, la o presă normală.

O variantă a acestui procedeu, în special pentru amestecurile cu componente acrilice, nu impune utilizarea unei răşini;realizarea efectului se datoreşte termoplastcităţii componentei sintetice.

- Procedeul Wet-Cure constă în fixarea în ţesătura de bumbac, în stare umedă, a două răşini diferite;una cu capacitate mare de autocondensare (termoreticulabilă) şi cealaltă de reticulare a celulozei (reactivă). Răşina termoreticulabilă conferă materialului o rezistenţă bună, în timp ce răşina reactivă relizează efectul de stabilizare.
După fixare în stare umedă, cele două răşini pot da o formă definitivă şi stabilă, după un tratament la temperatură înaltă.

Principalele răşini utilizate sînt:răşina pe bază de triazină-formol (termoreticulabilă) şi triazonele, carbamaţii, imidazolidonele (agenţi reactivi).

O comparaţie între rezultatele obţinute prin procedeul „Post-Cure" şi „Wet - Cure", arată că pentru efecte de neşifonabilizare şi de presare permanentă identice, se înregistrează următoarele pierderi de rezistenţă la abraziune: 63% în procedeul „Post - Cure" şi numai 37% în procedeul „Wet - Cure".

- Procedeul Protex CC are la bază posibilitatea realizării unui procedeu „Wet - Cure", pornindu-se direct de la procedeul de polimerizare la rece.

Baia de impregnare conţine:

- fie o singură răşină reactivă (derivat de propilenuree);
- fie două răşini: una triazină formol şi una reactivă, la un pH de 0,8.

După fulardare, ţesătura este uscată pînă la o umiditate reziduală de 8-10% şi depozitată 24 ore la 20°C.
Urmează apoi operaţiile de neutralizare, clătire şi refulardare într-o soluţie de clorură de magneziu, uscare.
Plisarea permanentă se realizează prin presare la 170°C, timp de 1-4 minute (funcţie de presiunea folosită).

Deoarece polimerizarea se realizează în întregime în timpul presării, se produce şi o modificare selectivă a suprafeţei ţesăturii care este în contact cu presa, ceea ce contribuie la o îmbunătăţire sensibilă a rezistenţei materialului.

Si prezenţa răşinii triazinice aduce o îmbunătăţire a rezistenţei.

Efectele obţinute prin acest procedeu sînt ilustrate în tabelul 11.6.

Tabelul 11.6

	Permanenţa pliului		% rezistenţă la abraziune rămasă		% rezistenţă dinamometrică rămasă	
	1 presare	2 presări	o presare	2 presări	1 presare	2 presări
25% Prox.70	4	4	30	20	56	54
25% D.M.P.U	3,5	3,5	85%	30%	70	60
15% Prox 70 + 10% Mel.- Formol	3	4	120	80	73	62
15% DMPU +10% M.-F	3	3,5	110	80	69	67

- Procedeul cu dublă polimerizare în prezenţa unui agent de umflare este bazat pe aplicarea unui agent de umflare nereactiv, cu un punct de fierbere înalt (mai ridicat de 100°C), în aceiaşi baie cu răşina reactivă.
Tesătura după impregnare este uscată la o temperatură inferioară punctului de fierbere a produsului inert. După confecţionare, are loc presarea şi apoi polimerizarea la temperaturi înalte, astfel încît să se poată volatiliza auxiliarul inert.

Acest procedeu prezintă următoarele avantaje:

- o temperatură inofensivă la prima uscare;
- pot fi utilizate o gamă largă de răşini;
- ţesătura „sensibilizată"este perfect stabilă la timpi mari de depozitare.

Dezavantajul constă în preţul ridicat al produselor de umflare.

- Procedeul cu dublă polimerizare cu ajutorul unui agent bifunctional asimetric foloseşte produse care au două grupări reactive, susceptibile de a reacţiona în condiţii de tratament şi de cataliză absolut diferite.

Se pot folosi în acest caz:

- sulfonele asimetrice $CH_2-CH-SO_2-CH_2-CH_2-OR$;
- N metilol acrilamida $CH_2(OH)-NH-CO-CH=CH_2$
- dimetilol acrilamida $(CH_2OH)_2N-CO-CH=CH_2$

- Procedeul „Short-Cure"

Fluxul tehnologic pentru realizarea acestui procedeu constă în următoarele faze:

- fulardare cu soluţia unei răşini reactive şi un catalizator;
- uscare;
- încălzire moderată;
- refulardare cu soluţie de catalizator;
- depozitare;
- confecţionare;
- presare şi polimerizare.

In acest procedeu de o însemnătate deosebită este ale-

rerea sistemului catalizator-răşină, cum şi a condiţiilor de încălzire şi preîncălzire.

Au fost selecţionate în acest procedeu, produsele:

- bishidroxietil sulfona;
- dimetilol etilen ureea;
- dihidroxi dimetilol ureea;
- N-N' dimetilol etil carbamat;

iar drept catalizatori, - clorura de magneziu;

- azotatul de zinc (pentru răşina metilolică);

- carbonaţi şi bicarbonaţi, pentru sulfone.

Temperatura de preîncălzire este cuprinsă între 90-150°.

Catalizatorul adăugat pe parcurs poate fi diferit sau cel iniţial folosit, în cantitate cuprinsă între 25-50% din cea iniţială.

Acest procedeu prezintă un mare avantaj asupra procedeului „Post - Cure" şi anume acela de a se putea utiliza un mare număr de sisteme răşină-catalizator, conform figurilor 11.4 -5.

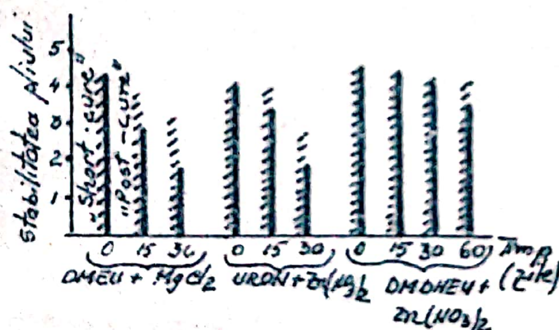


Fig. 11.4

„Short-Cure"

„Post-Cure"

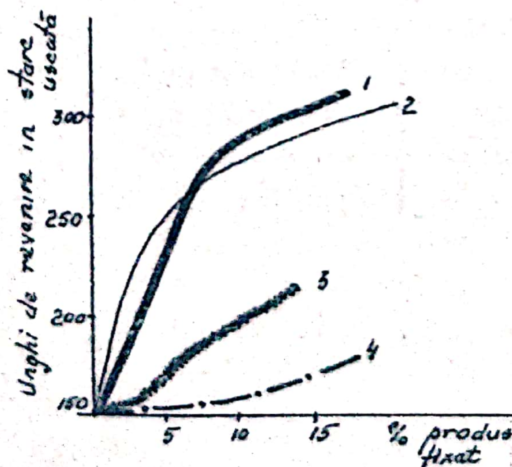


Fig. 11.5

1 - Pr. „Short -Cure" (tratament complet)

2.-Pr. „Post -Cure" tratament complet.

3.-Pr. „Short -Cure"(ră sensibilizată)

4- Pr. „Post-Cure" (ţesătură sensibilizată).

Faza cea mai importantă a tratamentului este prima uscare moderată, deoarece trebuie realizată o fixare a unei mari cantităţi de răgină pe ţesătură, prin reacţionarea numai a unui component.

Indicii finali ai acestui tratament sînt ilustraţi în figurile 11.6 şi 11.7.

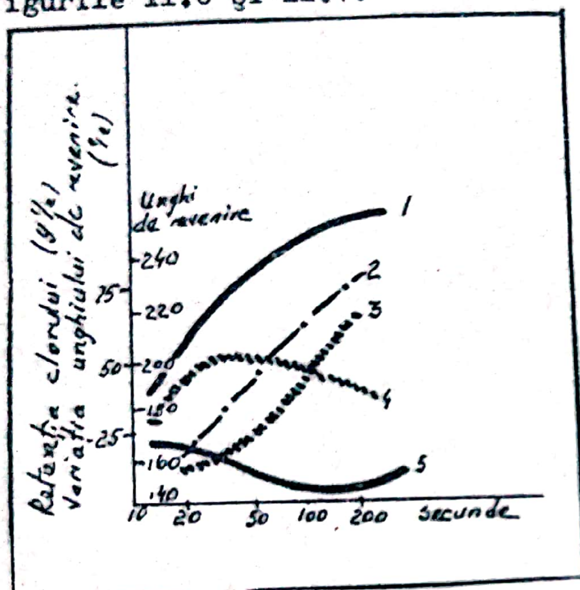


Fig. 11.6 - Indicii de calitate, pentru un sistem slab reactiv ($DMEU + MgCl_2$)

1 - Unghi de revenire în stare uscată;

2 - %răşină fixată;

3 - unghi de revenire după preuscare;

4 - variaţia unghiului de revenire ;

5 - retenţia de clor.

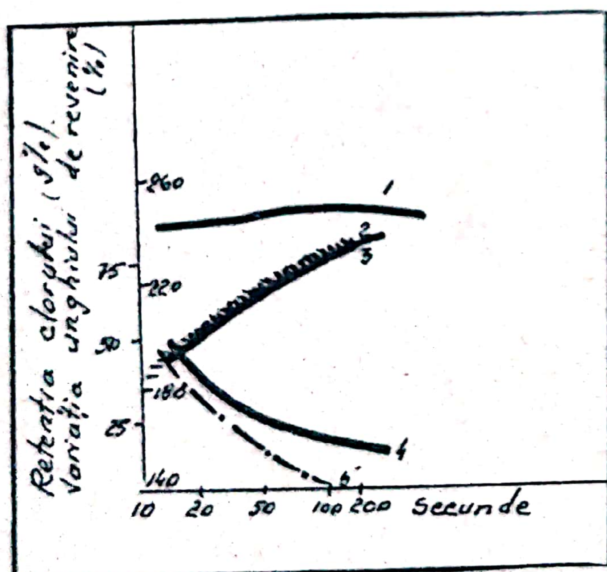


Fig. 11.7 - Indicii de calitate, pentru un sistem puternic reactiv ($URON + Zn(NO_3)_2$).

Procedeul „Super-creases" se bazează pe folosirea sulfonelor, ca: divinil-sulfona şi bishidroxietilen sulfona, sau derivaţii lor.

Tratamentul se realizează în două stadii:

- Fulardarea cu soluţie de sulfonă, uscare moderată la 40°C, tratarea cu soluţie de carbonat de sodiu şi depozitare în primul stadiu care permite o reticulare.

- După confecţionare, fixarea pliurilor este realizată prin presare şi încălzire, timp de 10-15 minute la 140°C, sau 3-6 minute la 150-165°C.

O relaţie între cantitatea de răşină fixată, creşterea unghiului de revenire în stare uscată şi permanenţa pliului, este ilustrată în fig.11.8.

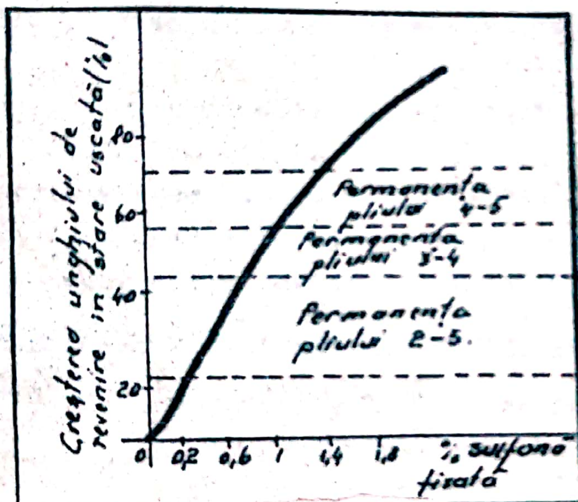


Fig. 11.8.

-„Procedeul P_2" - realizat de B.A.S.F se bazează pe utilizarea, concomitentă, a două răşini care prezintă caracteristici de polimerizare diferite; una se polimerizează repede la temperatură moderată, cealaltă numai la temperatură înaltă. Prima răşină va polimeriza în primul stadiu de depozitare, iar cea de a doua, după confecţionare, în timpul presării timp de 15 secunde la 185°C.

Capitolul 12 - TRATAMENTE IN VEDEREA OBTINERII DE EFECTE DE NEIMPISLIRE

Obţinerea de produse care pot fi spălate şi purtate fără a fi netezite prin călcare este dificilă la lînă, din cauza efectului specific de împîslire, care determină contracţia şi deformarea suprafeţei produselor. Finisarea prin tratamente chimice sau depunerea de răşini micşorează împîslirea, dar nu are efect asupra stabilităţii dimensionale a fibrelor individuale din material.

Problema cea mai cercetată în ultimii ani este reducerea capacităţii de împîslire. Capacitatea de împîslire este un dezavantaj dacă un obiect de îmbrăcăminte continuă să se împîslească şi să se contracte şi după spălare; viteza de împîslire devine un factor care micşorează valoarea de folosire a obiectelor respective.

In general, se urmăreşte o finisare, care să confere obiectelor de îmbrăcăminte posibilitatea unei întreţineri simple (minimum - care", „easy - care"), finisare care prin modificarea chimică a lînii, să adauge la preţioasele ei însuşiri şi altele ce constituie deocamdată avantajele fibrelor sintetice.

12.1.- Substanţe şi metode de finisare neîmpîslibilă

Numeroasele substanţe propuse pentru obţinerea efectului de neîmpîslire, pot fi grupate în modul următor:

- Substanţe oxidante (pe bază de halogeni, în special clor): halogeni gaze, derivaţi oxigenaţi ai halogenilor, compuşi N-halogenaţi, clorură de cromil, clorură de nitrosil.
- Substanţe oxidante (pe bază de oxicompuşi): permanganaţi, peroxizi, peracizi şi sărurile lor, ozon.
- Substanţe reducătoare (în general urmate de agenţi de alchilare): sulfiţi, tioli, disulfuri, tiosulfaţi, amide N-acil tiometilate, acid formamidin-sulfinic.
- Substanţe alcaline: hidroxizi metalici în solvenţi organici, baze slabe în soluţii apoase, baze cvaternare de amoniu.
- Enzime: papaină, pepsină, pancreatină
- Răşini formaldehidice: triazine (în special melamine), poliamide, amine, uree, tiouree, fenol.

- Copolimeri de adiţie: derivaţi vinilici (inclusiv acrilaţi şi stirene), butadiene, cauciuc natural.

- Substanţe diferite: tananţi, acizi graşi, aldehide, izocianaţi, poliamine, siliconi, epoxizi, halogeni-eteri, silani halogenaţi, acetat de celuloză, clorură de sulfuril, anhidro-carboxi-glicină, acetat de mercur, benzochinonă, sulfaţi de crom.

Prin tratamentele chimice sînt afectate fie efectul de frecare direcţional, fie proprietăţile elastice ale firelor şi fibrelor, fie ambele.

Efectul de frecare diferenţial poate fi redus prin:

- îndepărtarea solzilor;
- modificarea suprafeţei fibrei
- mascarea solzilor prin acoperirea lor cu o peliculă.

Pentru modificarea capacităţii fibrelor individuale de a se alungi şi contracta, se folosesc procese ca:

- reticularea
- modificarea chimică
- depunerea de polimer:în fibră, pe suprafaţa fibrei şi prin tehnica polimerizării interfaciale. Unele finisări sînt eficiente prin imobilizarea fibrelor în sistemul ţesăturii, cu rezultarea unui efect permanent de modificare a proprietăţilor elastice.

O altă grupare a metodelor de neîmpîslire pleacă de la considerentul modificării fibrei de lînă după două mecanisme:

- Modificarea fibrei în totalitatea ei, inclusiv suprafaţa prin: lumină ultravioletă, soluţie apoasă de hidroxid de sodiu, acid peracetic, apă oxigenată.

- Tratamente ce modifică preferenţial suprafaţa fibrei, nefiind necesară pătrunderea reactivului în fibră, mai profund de cît cuticula: tratamente de clorurare în mediu acid, permanganat de potasiu în soluţii de sare, urmat de bisulfit de sodiu, clorură de sulfuril în tetraclorură de carbon, acid permonosulfuric, soluţii alcoolice de hidroxid de sodiu, depunere de poliglicină, ultrasunete, abraziune.

Micşorarea capacităţii de împîslire prin primul tip de procedee se produce prin modificarea proprietăţilor elastce ale fibrelor (uşurinţa de alungire, revenirea după întindere, încovoierea) şi totodată prin modificarea proprietăţilor fricţionale

ale fibrei.

12. 1.1 - Aspecte comune proceselor de finisare neîmpîslibilă

Cerinţele impuse unui proces de finisare neîmpîslibilă sînt:

- Un grad mare de neîmpîslire, cu degradare minimă a fibrei.

-Acţiune uniformă asupra materialului şi reproductibilă

- Să nu altereze culoarea lînii şi tuşeul materialului; dacă rezultă şi un efect de albire sau de îmbunătăţire a tuşeului, acestea constituie avantaje.

- Să fie adaptabil şi aplicabil la toate formele sub care se prezintă produsele de lînă.

- Să nu producă degajări rău mirositoare
- Să nu corodeze utilajul
- Să nu influenţeze vopsirile
- Să fie ieftin şi uşor de aplicat în practica uzuală.

Se subliniază importanţa uniformităţii acţiunii unui tratament, acţiunea trebuind să se răsfrîngă asupra tuturor fibrelor din material. Proporţiile relativ mici de fibre nemodificate, respectiv netratate, într-o masă de fibre tratate, pot determina împîsliri importante. Este recomandabil ca influenţa tratamentului asupra lînii să se exercite lent şi în mod controlabil, suprafaţa fibrelor trebuie să se modifice uniform, cu degradarea minimă a proprietăţilor interne ale fibrelor.

Intensitatea unui tratament, respectiv gradul de tratare, depinde de structura ţesăturii sau tricotului, materialele cu tendinţe mai pronunţate de împîslire, necesitînd un tratament mai energic.

Trebuie evitate însă tratamentele de supra-tratare, condiţiile prea severe, care ar putea provoca slăbirea fibrelor şi pierderile de greutate. In special la clorarea acidă, prin tratamente prea energice, se poate ca efectul final să fie contrar celui urmărit, materialul nu este stabil dimensional, se întinde. Intervine şi fineţea fibrei. Lînurile fine reacţionează mai repede cu agentul de clorare de cît cele groase, fiind susceptibile şi de degradări mai mari. Acest lucru se datoreşte suprafeţei mai mari, pe unitate de greutate.

Scanned with OKEN Scanner

Cu privire la locul procesului în fluxul tehnologic, se menţionează că dacă pentru finisarea materialului este prevăzută şi piuarea, tratamentul de împîslire se face bineînţeles, după piuare.
In caz contrar, locul tratamentului de neîmpîslire este hotărît de alţi factori. Pe lînă spălată, pe benzi de cardă sau pale pieptănate, tratamentul este mai uniform, deoarece materialul este mai afînat. Se ivesc însă dificultăţi în tehnologia curentă, aceste materiale trebuind tratate pe utilaje diferite, încît, în general, operaţia de neîmpîslire este stabilită tot către sfîrşitul procesului tehnologic.

In legătură cu problema vopsirii înainte sau după operaţia de neîmpîslire , hotărăşte influenţa tratamentului asupra vitezei de vopsire si stabilitatea coloranţilor la acţiunea agentului de neîmpîslire.

Cu privire la durata de tratare, pentru obţinerea unui efect dat, s-a stabilit că aceasta variază funcţie de o serie de factori. Nu se pot aplica procedee standard, fiind necesară considerarea concretă a factorilor ca: tipul de fibră, structura produsului, tipul de utilaj (care determină gradul de agitare sau viteza de trecere a lichidului prin material), condiţiile de vopsire ulterioară dacă este cazul, agentul de udare hidromodulul, temperatura, iar în cazul tratamentelor în fază gazoasă, umiditatea ţesăturii.

Sînt necesare experimentări preliminare pentru fiecare tip de ţesătură ce urmează a fi tratată. Tesături mai puţin dense pot necesita mai mult reactant de cît cele normale, în timp ce cele mai dense necesită reactant mai puţin, dar o agitare mai intensă.

Pentru asigurarea uniformităţii de tratare se recomandă stabilirea unui „timp de înjumătăţire" a reactantului (timp necesar pentru ca concentraţia iniţială de reactant să scadă la jumătate) de 8 - 10 minute, ceea ce corespunde la o durată totală de tratare de 30 - 40 min.

Tot pentru asigurarea uniformităţii de tratare este necesară o riguroasă curăţire preliminară a materialului, recomandîndu-se detergenţi neionici şi clorură de sodiu sau bicarbonat de sodiu.

12.2 - Tratamente oxidante pentru antiîmpîslire

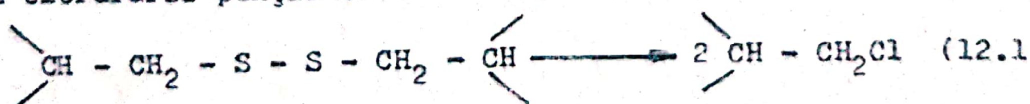
12.2.1 - Tratamente cu halogeni

In practica obţinerii de lînă neîmpîslibilă, clorurarea lînii este cea mai răspîndită. Deşi bromurarea prezintă unele avantaje în privinţa menajării fibrei, ea nu a fost introdusă practic.

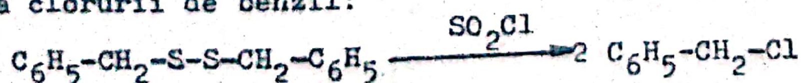
Pentru explicarea acţiunii clorului în micşorarea capacităţii de împîslire a lînii s-a acceptat de unii cercetători că această micşorare se datoreşte tocirii marginilor solzilor, cărora li se datoreşte împîslirea.
Totuşi, în condiţii industriale se pot obţine lînuri neîmpîslibile şi fără ca marginile solzilor să fie afectate.
Tocirea solzilor se produce la acţiuni energice de clorurare: concentraţie mai mare de hipoclorit, temperatură ridicată, pH mic.

Altă interpretare a realizării efectului de neîmpîslire consideră importante şi tratamentele alcaline pentru îndepărtarea excesului de clor sau hipoclorit. In acest sens, s-a constatat microscopic, că straturile exterioare ale cortexului fibrei tratate alcalin se umflă repede, cu formarea unui strat gelatinos. Solzii ca atare rămîn pe acest strat gelatinos şi după uscare, adeziunea lor la fibră fiind micşorată.
Această interpretare explică şi faptul că materialele de lînă astfel tratate, prezintă durate de întrebuinţare reduse.
Dislocarea solzilor prin stratul intermediar gelatinos determină şi desprinderea lor în acţiunile mecanice la care sînt supuse materialele respective; ceea ce duce evident la degradarea acestora.

Pentru explicarea micşorării capacităţii de împîslire a lînii sub acţiunea clorului, a fost considerată şi modificarea punţii cistinice în aceste tratamente.
Schema clorurării punţii cistinice este:


$$>CH-CH_2-S-S-CH_2-CH< \longrightarrow 2\ >CH-CH_2Cl \quad (12.1$$

In sprijinul acestui mecanism se citează reacţia disulfurii de benzil cu clorura de sulfuril, care conduce la obţinerea clorurii de benzil:


$$C_6H_5-CH_2-S-S-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{SO_2Cl} 2\ C_6H_5-CH_2-Cl$$

12.2.1.1 - Tratamentul cu hipoclorit de sodiu

Se realizează în mediu acid, în variantele:tratament acid preliminar, ulterior, sau concomitent cu soluţia de hipoclorit.

Operaţia este dificilă, apar şi efecte nedorite:tuşeul materialului devine mai aspru, scade rezistenţa la rupere şi durata de folosire a acestor materiale.

Dificultatea principală a acestui procedeu provine din faptul că absorbţia hipocloritului de către lînă se produce foarte repede, generînd în acest fel, neuniformitatea efectului final. Cea mai mare parte a hipocloritului este absorbită la suprafaţa materialului fibros, determinînd modificări substanţiale mai intense, în această regiune a fibrei.

pH-ul influenţează sensibil viteza de absorbţie a clorului. Astfel, la pH 2, aproximativ 95% din totalul clorului activ din soluţia de tratare este absorbit în 2 minute, în timp ce la pH 8, numai 30% din clorul activ este absorbit în aceiaşi durată. Pe de altă parte s-a stabilit că degradarea se datoreşte clorului liber ce se formează la pH-uri mici, în timp ce, soluţii neutre de hipoclorit de sodiu dau efectul de micşorare a împîslirii, fără degradări importante.

Rezultate interesante s-au obţinut prin înlocuirea acizilor minerali cu acid formic (procedeul Negafel) sau acid peracetic, care permite şi îmbunătăţirea gradului de alb.

Concentraţia soluţiei de hipoclorit influenţează viteza de absorbţie a clorului. Se recomandă deci, fie folosirea rapoartelor de flotă mari (0,5-0,6 g/l clor activ), fie adăugarea treptată a hipocloritului de sodiu.

Adaosurile de săruri (sulfat de sodiu sau clorură de sodiu) micşorează viteza de absorbţie a clorului de către lînă, probabil, în urma micşorării umflării fibrelor.

Pentru reglarea absorbţiei clorului s-au propus diferite variante de tratare:

- Procedeul cu clor gazos;
- Procedee speciale.

12.2.1.2 - Procedeul cu clor gazos

Asupra unui material de lînă complet uscat, clorul gazos nu are nici o acţiune. Aceasta începe în prezenţa unei

cantităţi de umiditate şi desfăşurarea procesului este condiţionată tocmai de proporţia de umiditate din material.
In general, se recomandă umidităţi mai mici de 10%.

După procedeul WIRA, lîna cu o umiditate de 6-7% este tratată cu clor gazos, într-o cameră adecvată. Acţiunea gazului este uniformă şi restrînsă numai la suprafaţa fibrei.
Materialul îşi păstrează însuşirile de filabilitate şi de aceea, poate fi aplicat la benzi de cardă, sau la pale.
Inconvenientele constau în dificultatea uscării materialului pînă la umiditatea de numai 6-7%; tuşeul este puţin mai aspru, dar corectabil printr-o spălare ulterioară.

12.2.1.3 - Procedee speciale cu halogeni

- Amestecuri de hipoclorit cu precondensate. Se folosesc de regulă precondensate care introduse în soluţia de hipoclorit de sodiu formează cloramine, care cedează clorul lent, asigurînd o desfăşurare controlată a acţiunii acestuia asupra lînii.

Sînt cunoscute procedeele Melafix CH şi Melafix II.

Ambele procedee prezintă modificări ale tratamentelor cu hipoclorit de sodiu din băi acide, baia mai conţine şi o răşină melaminică cu mare capacitate de retenţie pentru clor, care lucrează ca un tampon al concentraţiei ionilor de halogen şi concurează cu fibra de lînă în reacţia cu aceştia, reglînd astfel viteza de clorare a lînii. Se realizează astfel c clorare mai uniformă şi mai eficace. Deosebirea între cele două procedee constă în afinitatea diferită a celor două răşini pentru clor, deci în posibilitatea de adăugare treptată a clorului.

In esenţă aceste produse sînt precondensate de tipul acelora folosite la finisarea neşifonabilă şi anume: precondensate melamino-formaldehidice (metilol-melamine) şi derivaţi alchilaţi ai acestora, sau derivaţi metilolici ai diamino-triazinei.

- Amestecuri de hipoclorit cu alţi oxidanţi

- Procedeul cu hipoclorit de sodiu cu acid peracetic în aceiaşi baie, permite să se lucreze cu concentraţii foarte reduse de reactivi. Avantajele procedeului sînt: grad de alb avansat, tuşeu moale, nu sînt necesare utilaje speciale, viteză de reacţie la pH 8,5 suficient de mică, pentru a permite tratarea fibrelor de lînă, chiar sub formă de bobine.

Scanned with OKEN Scanner

- Procedeul Dylan Z. Tesătura de lînă este tratată cu o soluţie de permanganat de potasiu, hipoclorit de sodiu şi clorură de calciu, în prezenţa unui agent de udare energic. Soluţia are reacţie alcalină şi această alcalinitate trebuie menţinută constantă în timpul operaţiei de tratare. Amestecul de produse reacţionează lent cu fibra de lînă şi permite astfel obţinerea unui efect uniform şi tuşeu moale.

- Folosirea substanţelor organice care conţin clor. S-a propus o serie de substanţe organice, care în prezenţa lînii degajă lent clor.

- Produsul Orced - este o moleculă organică care conţine 60% clor activ, este solubil în apă la temperatură obişnuită. Utilizarea unei asemenea substanţe permite un control simplu al vitezei de reacţie cu fibra de lînă.
Substanţa este stabilă în soluţie apoasă, iar acţiunea oxidantă este declanşată lent sau rapid, în special prin modificarea pH-ului. La pH 4-6 se produce îngălbenirea lînii. Deci optimul de pH este 2-3, temperatura 5-25°C , timp de 20 - 40 minute, pentru concentraţii de 1,2-1,5% clor activ raportat la lînă, ceea ce corespunde la 2 - 2,5% substanţă tip Orced.
Se poate lucra şi la pH 6-7, dar este necesară o concentraţie mai mare de reactiv (10%) şi eventual o accelerare cu permanganat de potasiu.

- Produsul Basolan DC este o moleculă organică ce conţine clor, pe care-l cedează foarte greu, în funcţie de pH şi de temperatura de tratare, conform figurilor 12.1 şi 12.2

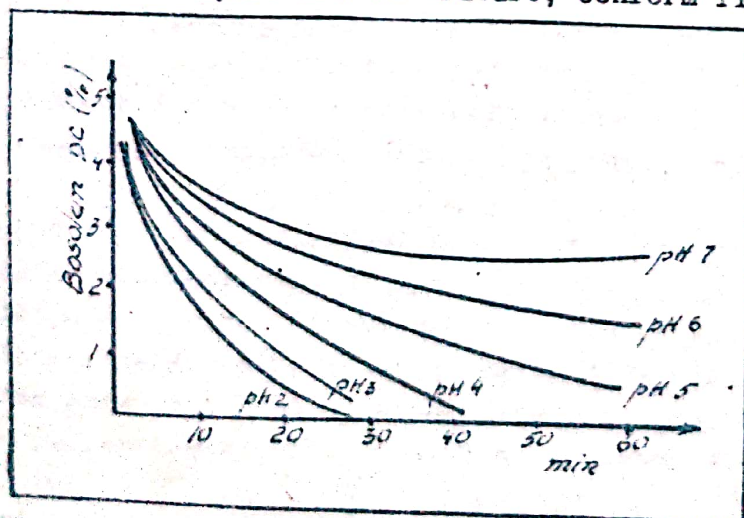


Fig. 12.1 Viteza de reacţie a Basolan DC, în funcţie de pH-ul băii.

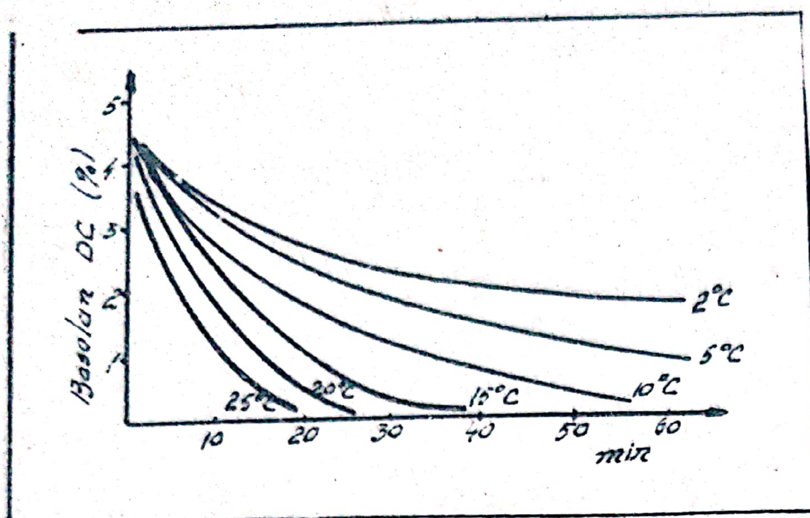


Fig.12.2 - Viteza de reacţie a Basolan DC, în funcţie de temperatură

Pentru tratamentele practice de neîmpîslire se preferă pH-ul 4-6 şi temperatura de 30°C; o temperatură mai ridicată, provoacă îngălbenirea materialului.

- Cloraminele se folosesc la pH mai mic de cît 2. Efectul de neîmpîslire este mărit de prezenţa ionilor de clor şi de aceea se recomandă acidularea cu acid clorhidric, sau adaosuri de clorură de sodiu.

12.2.2 - Tratamente cu alţi oxidanţi

12.2.2.1 - Tratarea cu acid peroximonosulfuric

- Procedeul Dylanize.

Tratamentul este urmat de o reducere cu bisulfit sau sulfit de sodiu, în mediu alcalin.

Viteza de reacţie este considerabil influenţată de considerabil influenţată de creşterea concentraţiei soluţiei de acid; prin creşterea concentraţiei, viteza de reacţie poate fi mărită pînă la valori care permit realizarea unui procedeu continuu.

Procedeul pentru finisarea neîmpîslibilă a lînii cu acid permonosulfuric poate fi realizat în flux continuu, prin folosirea unei liseuse cu cinci compartimente, prin care palele sînt trecute succesiv şi tratate cu soluţia de oxidant, spălare, soluţia de reducător şi spălare finală în două băi. Lîna astfel tratată nu prezintă greutăţi la filare, comportîndu-se cu aceia netratată.

O variantă a acestui procedeu (Stevenson-Lanfast) folosește tratarea lînii cu acidul monopersulfuric ca operaţie de

Scanned with OKEN Scanner

sensibilizare, în vederea măririi capacităţii liniei de vopsire cu coloranţi reactivi.

Prin acest procedeu se obţin efecte maxime de neîmpîslire, cu degradare minimă a fibrei. Se înlătură îngălbenirea ce însoţeşte obişnuit finisarea neîmpîslibilă cu compuşii clorului. Nu sînt necesare utilaje speciale, putînd fi folosite aparatele obişnuite din oţel inoxidabil sau piatră, urmărindu-se numai evitarea metalelor ce catalizează descompunerea peroxizilor, ca fierul, cupru, etc.

- Procedeul cu permanganat de potasiu în soluţie concentrată de săruri.

Recent s-a elaborat un procedeu simplu de reducere a contracţiei ţesăturilor, prin tratare cu soluţii concentrate de săruri minerale, care conţin cantităţi determinate de permanganat de potasiu. Viteza de sorbţie a permanganatului de potasiu este influenţată de concentraţia de sare minerală (clorură, sulfat, azotat); ea atinge un maxim la 0,5-1 mol/l.
La concentraţii molare egale, creşterea vitezei de reacţie în funcţie de natura anionului, are loc în ordinea $SO_4 < Cl < NO_3$

Procedeul se aplică uşor, este uşor controlabil, nu aspreşte materialul şi nu măreşte viteza de epuizare a coloranţilor, la vopsirea ulterioară.

Cercetări efectuate cu diferiţi oxidanţi în băi acide, cu şi fără clorură de sodiu au indicat ca reacţie principală în determinarea neîmpîslirii, ruperea punţilor cistinice, nefiind excluse şi alte reacţii.

Cu privire la influenţa sărurilor, s-a plecat de la ideia că acestea micşorează umflarea, favorizînd reacţia la suprafaţa fibrei.
Cu ajutorul microscopiei electronice s-a demonstrat că sub acţiunea permanganatului de potasiu, care este maximă la concentraţii mari şi în regiunea marginală solzilor, cea mai densă depunere de mangan se găseşte în stratul exterior al exocuticulei.
Prezenţa clorurii de sodiu influenţează şi viteza de epuizare a permanganatului de potasiu, care este maximă la concentraţii mai mici de sare.
Energia de activare determinată între 5500 şi 8000 cal/mol indică că faza care controlează viteza procesului este difuziunea

printr-un strat de solvatare în apropierea fibrei, mai curînd decît difuziunea în fibră.

Pentru realizarea practică, țesăturile sau tricoturile de lînă se impregnează timp de 1-2 ore într-o soluție cu pH 5-9, la temperaturi între 20-40°C, care conține 4-6% permanganat de potasiu și 15-20% clorură de sodiu. Precipitatul brun de bioxid de mangan se îndepărtează printr-un tratament cu bisulfit 5% , în mediu acid.

Dacă înainte de tratarea cu permanganat, materialul textil prezenta o contracție în suprafață de 35%, după spălarea finală, ajunge la o contracție reziduală de 7%, tușeul menținîndu-se foarte bun.

12.3 - Tratamente reducătoare

Simpla acțiune a substanțelor reducătoare asupra lînii nu contribuie la micșorarea capacității de împîslire. Ea trebuie urmată de o metilare sau de un tratament cu enzime, sau precedată de o oxidare. Din acest motiv, acțiunea reducătorilor asupra lînii este folosită practic în metodele de obținere a dungilor sau pliseurilor permanate, pe baza mecanismului de fixare și nu pentru efecte de neîmpîslire.

- Procedeul Si-Ro-Set constă în stropirea obiectelor de îmbrăcăminte cu soluții de reducători, pînă la o umiditate de 40-50 %, după care se calcă la presa închisă, timp de 20 sec.

Se pot folosi tioglicolatul de amoniu, bisulfitul de sodiu, sulfitul de monoetanolamină.
Deoarece tioglicolatul este sensibil la influența metalelor grele, care formează combinații colorate ce modifică culoarea țesăturii, este necesar un utilaj corespunzător.
Efectul soluțiilor apoase de tioglicolat de amoniu este mult îmbunătățit dacă lîna a fost în prealabil degresată cu alcool.
Tratamentul cu soluții apoase de reducător nu este limitat numai la suprafața fibrei și nu afectează coieficientul de frecare direcțional, astfel că efectul obținut nu poate fi explicat prin teoriile acceptate asupra necontractibilității.

Pe baza observației că țesăturile care au suferit finisări Si-Ro-Set își mențin aspectul suprafeței la udare, s-a trecut la tratarea întregului obiect confecționat și numai a zonelor unde se formează dungile.

Procedeul s-a extins și la țesături, tratîndu-se țesătura la fulard cu soluția de reducător după care este supusă uscării și confecționării. Aburirea, deci declanșarea mecanismului de fixare se realizează abia asupra obiectelor confecționate.

12.4 - Procedee bazate pe hidroliză

- Tratamente cu soluții alcoolice de alcalii. La tratarea lînii cu soluții apoase de alcalii, reactivul pătrunde în interiorul fibrei, degradează structura stratului cortical. Rezultă un efect redus de neîmpîslire.

Dacă se folosește însă, o soluție alcoolică de hidroxid de sodiu, acțiunea este limitată la stratul cuticular și rezultă un efect de neîmpîslire important, ca urmare a modificării proprietăților fricționale ale fibrei.

Practic, se folosesc soluții de hidroxid de sodiu sau de potasiu în alcool butilic, sau într-un amestec de alcool butilic și white-spirt.

- Tratamente cu enzime. Influența enzimelor asupra lînii (papaină, pepsină, pancreatină) se reflectă în primul rînd asupra solzilor și acțiunea lor implică o prealabilă scindare a punților cistinice.

In procedeul PERZYME se tratează lîna cu apă oxigenată la pH 10,5, apoi cu un amestec de papaină și bisulfit de sodiu.

In procedeul CHLORZYME se tratează lîna cu clor gazos și apoi cu amestecul de papaină și bisulfit de sodiu.

In ambele procedee, papaina nu pătrunde în fibră, acțiunea ei fiind limitată doar la suprafață.

12.5 - Tratamente de grefare a lînii

Pentru modificarea structurală a fibrei de lînă, în vederea neîmpîslirii, au fost studiate reacțiile de fixare ale unor polimeri, prin grefare.

Efectele realizate sînt în general mai largi, în paralel cu grefarea propriu-zisă, producîndu-se și depuneri de rășină în fibră, ceea ce face ca aceste efecte să fie incluse, în literatură, în categoria mai generală a celor obținute în urma tratamentelor fibrei de lînă cu rășini și reactanți.

12.5.1 - Grefarea aldehidei formice.

Studii efectuate cu diferite aldehide au arătat că:

- La lungimi de catenă egale, aldehidele nesaturate

sînt mai reactive de cît cele saturate.

- Aldehida formică, cu catena foarte scurtă are din această cauză o reactivitate egal de interesantă cu aceea a aldehidelor nesaturate, care sînt însă toxice şi prezintă greutăţi la manipulare.

Aldehida formică prezintă şi reacţii de reticulare, pe de o parte prin blocarea grupelor aminice libere la capatele lanţului polipeptidic sau în lanţul polipeptidic şi pe de altă parte a grupelor aminice ale punţilor tip sare, fără afectarea grupelor acide. Se consideră că în acest fel se consolidează structura tridimensională a lînii, rezultînd un efect de protejare contra acţiunii degradative a unor tratamente industriale. In acest mod se conservă mai bine şi însuşirile mecanice ale lînii.

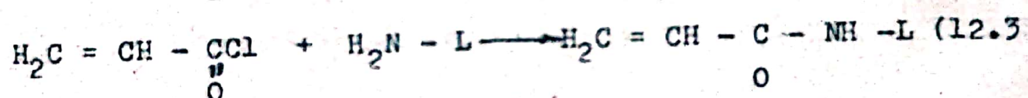
12.5.2 - Grefarea grupelor vinilice

Pentru vinilarea lînii s-au studiat diferite reacţii:

- cu clorura de acril care reacţionează cu grupările hidroxilice sau aminice ale lînii, conform reacţiilor:



$$H_2C = CH - \underset{\underset{O}{\|}}{C}\,Cl + HO - L \longrightarrow H_2C = CH - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - L \quad (12.2$$



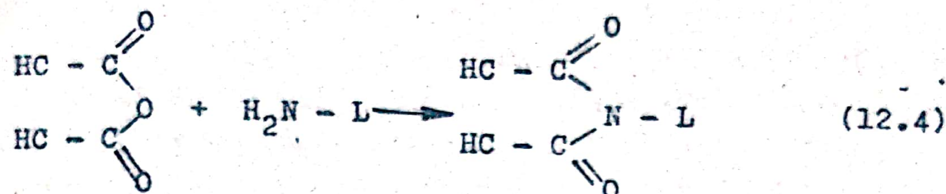
$$H_2C = CH - \underset{\underset{O}{\|}}{C}Cl + H_2N - L \longrightarrow H_2C = CH - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - NH - L \quad (12.3$$

O variantă a acestui procedeu este metoda de finisare cu ajutorul unui polimer etilenic reactiv. Agentul de finisare este clorura unui acid polimerizat, care poate reacţiona cu grupele ce conţin hidrogen activ din structura lînii, deci grupele aminice, hidroxilice şi carboxilice.
Agentul este un polimer moale, asemănător cu polietilenele de mică cristalinitate.

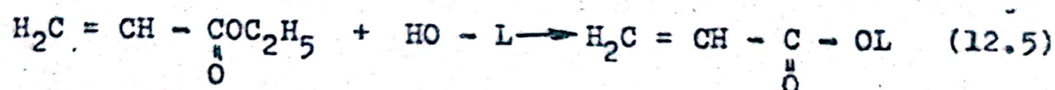
Tratarea lînii cu polimerul menţionat se realizează din soluţii de percloretilenă, tricloretilenă şi meti-cloroform. Procesul tehnologic poate fi realizat în flux discontinuu, cu fazele:imersare, extragerea solventului, uscarea şi tratament termic final , sau flux continuu, cu fazele:fulardare, îndepărtarea solventului, concomitent cu tratamentul termic în apă fierbinte. Ambele procedee pot fi aplicate înainte, sau după operaţia de vopsire.

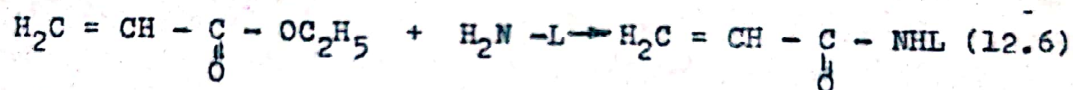
Efectul de neîmpîslire şi fixare obţinut este stabil la spălări repetate şi la tratamente de curăţire chimică cu solvenţi şi nu influenţează culcarea şi rezistenţa materialului.

- Grefarea cu anhidridă maleică la grupările aminice ale lînii:



- Cu acrilat de etil, care reacţionează de asemenea cu grupările aminice din lînă şi cu cele hidroxilice:





Micşorarea tendinţei de împîslire este atribuită şi unor reacţii de reticulare, care se reflectă în micşorarea solubilităţii în alcali. După natura solventului se pot obţine vinilări de suprafaţă, sau în toată masa fibrei.

Procedeul Hypalon 20 constă în grefarea lînii cu polietilenă clorsulfonată, cu greutate moleculară 20.000.
In această reacţie, gruparea $-SO_2Cl$ a elastomerului îndeplineşte rolul de grupă funcţională, care poate reacţiona cu grupele hidroxilice şi aminice ale lînii.
Tesăturile tratate prin acest procedeu prezintă o mai bună rezistenţă la contracţie prin spălare şi călcare, fără ca celelalte proprietăţi fizico - mecanice să fie afectate în mod negativ. Ca dezavantaj se menţionează faptul că introducerea în fibră a unui polimer gras, măreşte apreciabil tendinţa de murdărire a materialului.

12.5.3 - Grefarea lînii cu ajutorul cianamidei

Cianamida reacţionează cu grupele aminice ale aminelor alifatice şi aromatice, cu formarea de derivaţi guanidinici. La folosirea cianamidei pentru finisarea lînii rezultă o bună stabilitate la împîslire.

12.6 - Tratarea cu rășini sintetice

Reducerea tendinței de împîslire și ușurarea condițiilor de întreținere a materialelor textile din lînă, poate fi realizată prin:

- depunere de polimer pe suprafața fibrelor
- depunere de polimer în fibră
- polimerizare interfacială.

Acești polimeri reduc tendința de împîslire a lînii, pe de o parte datorită acoperirii structurii solzoase și pe de altă parte prin formarea de legături transversale între macromolecule, stabilizînd structura acesteia.

Se mai presupune că aceste pelicule, avînd proprietăți de liant, leagă între ele fibrele de lînă, micșorînd astfel mobilitatea lor și deci și tendința de împîslire.

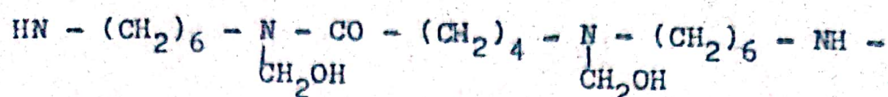
Sînt posibile deci, următoarele moduri de realizare a efectului de neîmpîslire, prin intermediul rășinilor:

- Lipirea din loc în loc a fibrelor, sudură locală, ceea ce împiedică împîslirea, prin stînjenirea mișcării fibrelor. După acest mecanism reacționează poliamidele, caseina și metilol-melamina.
- Acoperirea solzilor printr-un film fin, mecanism ce pare a fi implicat în finisarea cu siliconi.
- Acoperirea solzilor cu un depozit discontinuu, observat în tratamentele cu poliuree.
- Un mecanism oarecum obscur, care determină micșorarea efectului de frecare direcțional, prin rotujirea marginilor solzilor, prin depunerea unui film de rășină (se observă la tratamentele cu poliglicine).

La finisarea cu polimeri, în vederea reducerii împîslirii, condiția ideală este:acoperirea uniformă a suprafeței fibrelor, fără sudură locală care mărește asprimea materialului, defavorizînd astfel tușeul.
Pentru mărirea rezistenței la revenire, este mai importantă realizarea sudurii locale.

12.6.1 - Formarea de polimeri pe suprafața fibrelor

Prin tratarea rășinii nailon cu aldehida formică se obține N-oximetil nailon, substanță solubilă în alcooli:



din soluţiile cărora se aplică pe material.

Tesătura trebuie bine curăţată prin spălare, uneori fiind necesară chiar o ugoară albire cu apă oxigenată. Se pare că în acest fel se rupe epicuticula şi apare o suprafaţă rugoasă, la care pelicula de polimer aderă foarte bine. Spălarea finală după finisare contribuie la desfacerea legăturilor dintre fibre, formate prin sudură locală, legături care nu sînt necesare cînd este vorba de modificarea efectului de frecare direcţional.

- O variantă a acestui procedeu este procedeul Hercosett care conduce la obţinerea de pelicule fine de polimer pe fibrele de lînă, din aminele alifatice în soluţii de dimetilformamidă.

- O finisare neîmpîslibilă, fără degradarea lînii, este posibilă prin acoperirea fibrei cu poliuretan cu grad mare de polimerizare, obţinut dintr-un poliuretan prepolimerizat (produsul Synthapret). Prepolimerizatul poate fi aplicat din soluţii sau emulsii apoase, pe materiale albe, sau colorate. Pe lîngă efectul de neîmpîslire se mai obţine o îmbunătăţire a rezistenţei la abraziune, a şifonabilităţii şi a efectului Pilling. Finisarea cu poliuretani nu modifică sorbţia şi comportarea tinctorială a lînii.

12.6.2 - Depunerea de polimeri în fibră

- Procedee interesante conduc la formarea de poliacrilaţi şi polimetine în fibră.

Prin tratarea lînii cu acrilonitril şi polimerizarea acesteia în fibră se obţin rezultatefoarte bune, în sensul măririi stabilităţii dimensionale, a reducerii contracţiei şi împîslirii. Reacţia,iniţiată prin formare de radicali acizi liberi, foloseşte drept accelerator de reacţie, persulfatul de sodiu. Reacţia este favorizată de prezenţa grupelor cisteinice în fibră şi pentru a obţine un număr suficient de grupe cisteinice active, lîna trebuie supusă în prealabil unui tratament reductiv.

S -a stabilit că formarea polimerului în fibră se datoreşte

faptului că la pH 1,2 , concentraţia ionilor persulfat în fibră este în mare exces faţă de concentraţia lor în soluţia exterioară.

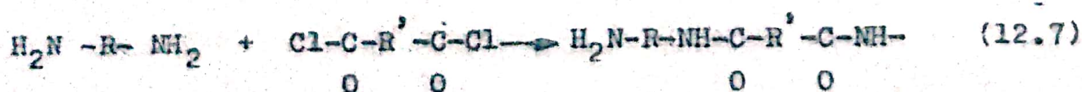
- Pot fi obţinuţi şi polimeri vinilici în fibra de lînă, folosindu-se ca iniţiator radicalic persulfatul în prezenţa clorurii de tetrahidroximetilfosfoniu (THPC).
Se consideră că pînă la 40% răşină depozitată în fibră, nu există interacţiune cu moleculele fibroase. Polimerul se depune în spaţiile interfibrilare de mică densitate.
Natura polimerului depozitat influenţează proprietăţile de sorbţie ale fibrei. In funcţie de natura polimerului depozitat tratamentele ulterioare de finisare la care este supusă lîna trebuiesc riguros controlate.
Rigiditatea fibrei de lînă şi rezistenţa la abraziune sînt afectate, în raport cu procentul de polimer depus.

12.6.3 - Polimerizarea interfacială

In procedeele de aplicare ale polimerilor din solvenţi organici sau emulsii apoase este greu să se obţină acoperirea fibrelor, fără o apreciabilă proporţie de sudură locală. Acest fapt este inevitabil şi din cauza unui necesar mare de polimer pentru a acoperi întreaga suprafaţă a fibrei.
Rezultate mai bune se obţin dacă polimerul este sintetizat din monomer la interfaţa fibră-soluţie. In acest caz se realizează şi o distribuţie mai uniformă a polimerului.

- Aplicarea de poliamide. Tehnica aplicării de poli amide prin polimerizare interfacială constă în aducerea în contact pe fibre a unei soluţii de clorură a unui acid dicarboxilic într-un solvent nemiscibil cu apa, cu o soluţie apoasă de diamină, polimerul formîndu-se aproape instantaneu la, sau aproape de suprafaţa de contact a celor două faze lichide.
Polimerizarea se bazează pe o reacţie Schotten - Bauman, dintre clorura unui acid dicarboxilic cu un compus ce conţine hidrogen activ, de exemplu în grupările : $-NH_2$, -SH, -OH.

Schema de formare a poliamidei este următoarea:



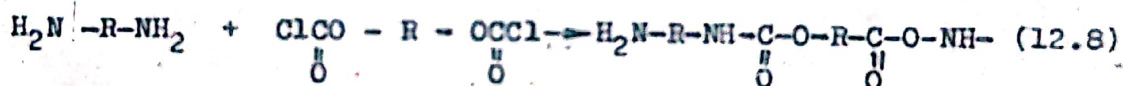
$$H_2N-R-NH_2 + Cl-\underset{O}{C}-R'-\underset{O}{C}-Cl \rightarrow H_2N-R-NH-\underset{O}{C}-R'-\underset{O}{C}-NH- \qquad (12.7)$$

Scanned with OKEN Scanner

Practic, procesul se poate realiza în două fularde așezate în serie, fiind suficiente durate de imersare de numai 60 secunde în fiecare soluție.
Reacția nu necesită încălzire, procesul se încheie cu spălare și uscare. Tehnica polimerizării interfaciale pentru obținerea efectelor de neîmpîslire este nouă și prezintă un interes deosebit, din cauza simplității și a posibilităților de adaptare la diverse condiții.

Drept componeți ai poliamidei se pot folosi: clorurile de adipoil, sebacoil, tereftaloil, etc., respectiv hexametilen diamina, metoxiliden diamina, piperazina.
In ce privește faza neapoasă, se pot folosi hidrocarburi clorurate tetraclorura de carbon, sau hidrocarburi cu punct de aprindere ridicat.

- Aplicarea de poliuretane prin polimerizare interfacială se realizează printr-o tehnică asemănătoare cu aceea de la poliamide: diamina solubilă în apă se aplică în primă fază, iar biscloroformiatul se aplică la un al doilea fulard, dintr.un solvent nemiscibil cu apa. Reacția se produce instantaneu, la temperatura camerei, nefiind necesară condensarea termică.



$$H_2N-R-NH_2 + ClCO-R-OCCl \rightarrow H_2N-R-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-NH- \quad (12.8)$$

Se poate obține o serie de structuri poliuretanice, prin variarea diaminei și a biscloroformiaților. Astfel, se pot folosi:

- diamine alifatice, ca hexametilen diamina, etilen diamina, piperazina, cu biscloroformiați alifatici, ca cei rezultați din etilenglicol, dietilenglicol, etc.;
- amine alifatice, cu biscloroformiați aromatici;
- diamine aromatice, ca metaxilendiamina cu biscloroformiați alifatici;
- biscloroformiați aromatici, cu xililendiamina.

Solvenții sînt și ei variați, ca: tetraclorură de carbon, benzen, hidrocarburi aromatice și alifatice.

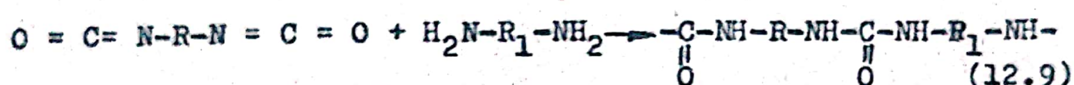
Tesăturile finisate cu poliuretane, prin polimerizare interfacială, arată o substanțială scădere a contracției reziduale, de exemplu de la 48% la 2-4%, cu bună stabilitate la

Scanned with OKEN Scanner

spălări repetate.
La o creştere în greutate a ţesăturii cu 1-2%, se obţin efecte bune de neîmpîslire, cu rezistenţa la rupere şi abraziune mărită, nefiind alterate şi alte proprietăţi ca repriza, viteza de uscare, culcarea, unghiul de revenire, rezistenţa la sfîşiere, capacitatea tinctorială, etc.

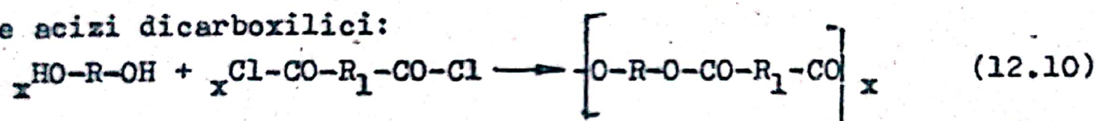
- Aplicarea de poliuree, poliesteri şi policarbonaţi

- Obţinerea de poliuree, prin tehnica de polimerizare interfacială, se bazează pe reacţia dintre diizocianaţi într-un solvent nemiscibil cu apa şi o diamină în soluţie apoasă.



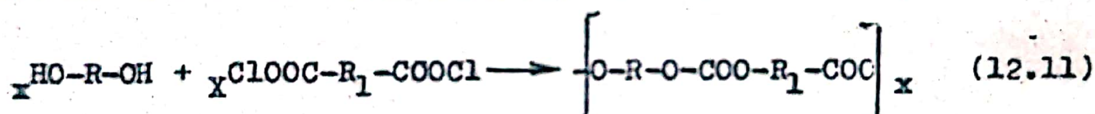
$$O=C=N-R-N=C=O + H_2N-R_1-NH_2 \longrightarrow -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R_1-NH- \quad (12.9)$$

- Poliesterii se obţin din reacţia diolilor cu cloruri de acizi dicarboxilici:



$$_xHO-R-OH + {_x}Cl-CO-R_1-CO-Cl \longrightarrow \left[O-R-O-CO-R_1-CO\right]_x \quad (12.10)$$

- Policarbonaţii se obţin din reacţia unui diol, preferabil ca sare de metal alcalin, cu biscloroformiaţi:



$$_xHO-R-OH + {_x}ClOOC-R_1-COOCl \longrightarrow \left[O-R-O-COO-R_1-COO\right]_x \quad (12.11)$$

Pe lîngă posibilitatea obţinerii acestor polimeri la interfaţa acestor faze lichide, s-a studiat şi posibilitatea polimerizării interfaciale cu uscare intermediară între cele două faze şi s-a găsit că aceasta se realizează uşor şi la interfaţa solid-lichid, primele rezultate fiind obţinute pe poliamide.

O variantă cu totul nouă a procedeului pleacă nu de la monomeri ci de la polimeri preformaţi cu grupe laterale reactive şi agenţi de reticulare bifuncţionali. In acest din urmă caz rezultă pe suprafaţa materialului de lînă o peliculă de polimer reticulat, avînd la bază poliacrilaţi sau metacrilaţi, polistirol, polietilenimine, poliesteri, poliamide.

Tratamentele cu răşini sintetice, prin polimerizare interfacială nu au efect sensibil asupra reducerii şifonării, rolul lor primordial, fiind în micşorarea capacităţii de împîslire.

12. 8 - Procedeu de tratare a lînii cu „efluvii"

Procedeul - descoperit şi pus la ounct de cercetătorii francezi - constă în supunerea materialelor textile, pentru un timp limitat, acţiunii descărcărilor electrice în atmosferă de gaz rarefiat.

Cercetările au arătat că la un tratament cu efluvii timp de 2-3 min., fibrele ca atare nu-şi modifică rezistenţa şi alungirea; ţesăturile sau pîslele (deci ansambluri de fibre) vor prezenta rezistenţe şi alungiri la rupere crescute. Acest fapt se poate explica printr-o modificare a structurii superficiale a fibrelor, în cursul tratamentului cu efluvii, care determină o creştere a forţelor de coeziune interfibrilare Această interpretare este verificată prin faptul că lîna tratată se udă mai uşor, iar indicele de solubilitate în fenol sau în uree bisulfit, devin ceva mai mari.

Tesături tratate cu efluvii au arătat o rezistenţă la rupere mai mare cu 10-30%, după structura firului şi contextură, rezistenţa la frecare mai bună, tendinţa de formare de nope-uri micşorată sau chiar complet anulată. Acest ultim aspect permite îmbunătăţirea substanţială a comportării la purtare a tricoturilor.

Efectul de neîmpîslire este însă cel mai important efect obţinut. Cercetările au arătat posibilitatea unor spălări repetate de 14-15 ori, fără ca aspectul şi dimensiunile articolului să se modifice sensibil. Acest efect este explicat prin modificarea suprafeţei.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1 - Grindea M - Tehnologie chimică textilă, Ed. didactică şi ped Bucureşti, 1961

2 - Kling W. - Teintex, 10(1966), p.729

3 - Ratna Prabhu M., Jhala P.B - American Dyestuff Reporter, 61, 8(1972), 53

4 - Parish J - Journal Soc.Dyers and Colour.,78,1o9(1962)

5 - -"- - American Dyestuff Reporter, 54(11), 402 (1965)

6 - Bonkalo I- Textil Praxis, 22, 510(1967)

7 - Ratna Prathu, Jhala P.B. - J.Soc.Dyers Colour., 86,3(1970)

8 - Parish G.J - J.Soc. Dyers Colour., 78, 109(1962)

9 - -"- - J.Soc. Text. Inst. 55, 175 (1964)

10 - Ono Y - Japan Cotton Textile Institute, 11(1958). 932

11 - Vlad I. - Fibre textile , Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1964.

12 - Rollins M.L - American Dyestuff Reporter, 52(1963), p. 479-488

13 - Morosoff N. - J.Appl. Polimer Science 18,(1974), p.1837

14 - Ingram P. ş.a. - Textile Research Journal, 44 (1974), p.96-105

15 - Nelson M.I. - Text. Res.Journal, 35(1965), p.592-603

16 - Rollins M.L . - American Dyestuff Rep. 52(1963), p.479-488

17 - Mock U. - Mell.Textilberichte 2 (1974), p.769-770

18 - Williams J.- Textile Research Journ. 46(1974)p. 434-435

19 - -"- Textile Research Journ.44(1974), p.370-377

20 - Dolmetsch H.H. - Text. Res.Journal 39(1969), p.568 - 584

21 - Ingram P. - Recherche Text. (1969), p.514 - 532

22 - Rols G. - Text. Res. Journal 40(1968), p.182-195

23 - Rowland S.P. - J.Polymer Science A-1 (1972), p. 867-879

24 - -"- - Text. Res. Journal 44(1974), p. 220-224

25 - -"- - J.Polymer Sience 12(1974), p.445-454

26 - Heap S.A. - Mell. Textilberichte, 9(1971), p. 85-88

27 - Peterlin A- Text. Res. Journal 40(1970), p.345-354

28 - Kassenbeck P. - Text.Res.Journal, 40(1970), p.330-334

29 - Ingram P. - Textile Res. Journal, 43(1973), p. 631-650

30 - Hearle J.W.S. - Textile Res. Journal, 41(1971),p.726-749

31 - Wismantham A. - Cellulose Chemistry and Technology,9(1975) p.103-110

Scanned with OKEN Scanner

32 - Klenova N.I. - J.Appl.Chem., 40(1967),p.2113-2116
33 - Manjunath B.R. - Text.Res. Journal 40(1970) p.770
34 - Jeffries R. - Cellulose Chem.Technd. 3(1969), p.225-274
35 - Bredereack K. - Textilverdlung 9(1974), p. 251-263
36 - Rousselle M.A. - Text. Res. Journal 40(1974), p.720-751
37 - Handa J.L. - Text. Res. Journal 44(1974), p.476-478
38 - Levin M. - J.Polymer Science 36 (1971) p.213 -229
39 - Calamari T.A. - Textile Chem.col. 3(1971), p. 61-65
40 - Dorset B.C.M. - Textile Manuf.99(1972), p. 44-46
41 - Jung Z. - Text.Res.Journal,45(1975), p. 681-691
42 - Gray K.L. - Chemical After Treatment of Textiles, (1979), p.124
43 - Weber P. - Melliand Textilberichte, 50(1969) p.372
44 - De Boer J.J. - Text.Res.Journal (1971) p.368-396
45 - - " - - Text. Res.Journal (1973), p.141-145
46 - Murpphy A.L. - Text. Res. Journal (1968), p. 544 - 553
47 - - " - - Text. Res. Journal,41,(1971), p. 23-31
48 - - " - - Text. Chem. Color, 4(1972), p. 129-132
49 - - " - - Text. Res. Journal, 44(1974), p. 904-914
50 - Rutheford A.L. - Text. Res. Journal, 44(1974), p. 904-914
51 - Segal L. - „Decristellised Cotton", Merow-Monographs, p.15, 37, Pitman, 1970
52 - „A new-app roach to the easy care finisching of coton fabrics"- Burkitt F.H., SUCC Symposium, Zurich (1973),
53 - Lewin M. - Textile Res. Journal, 44(1974), p. 680-685
54 - Grunert H. - Textilveredlung, 4(1967), p.156-163
55 - Veber H. - Textilveredlung, 4(1967), p. 167-180
56 - Sadones S - Textilveredlung, 4(1967), p. 181-183
57 - Lange K.H. - Textilveredlung, 1, 7(1966), p. 314
58 - Holbrook R.L. - American Dyestuff Reporter,55, 3(1966), p. 88-90;
- Teintex, 31, 12(1966), p.851-866
59 - Hartmark B. - Textil Praxis, 1967 p. 54-57
60 - Poser S. - Textil Praxis, (1966), p. 122-124
70 - BASF - Textilindustrie, 4(1966)
71 - Avachian şi Bazavan I - Industria Textilă,18(1967), 5, p. 301 - 304
72 - Zimmerer G.O - Textilveredlung, 1,6(1966) p. 269-275
73 - Richter H.G. - Textil Praxis,21,12(1966), p. 897-900

74 - Simposion - „Tratarea preliminară modernă a fibrelor celulozice zice şi a amestecurilor din fibre celulozice şi fibre sintetice" 1971
75 - BASF - Textilindustrie,4(1966)
76 - Flege R.K. - American Dyestuff Reporter,54,18(1965), p. 680-683
77 - Ehert H - Textilveredlung, 1 7(1966), p.362-363
78 - Wunder W.,Lange K.H - Bayer Farben Revue, 8(1964) p.13-20
79 - O'Hare J. - Chemistry and Industry, 28(1966), 1220-1224
80 - Simposion CIBA - Referate, Bucureşti, 1971
81 - Kiesling H - Textilveredlung,6(1976), p. 1261
82 - Lovendahl E. - Textilveredlung, 1, 7(1976), p. 345-349
83 - - „ - - Dyer, 135,7(1976), p. 491-492
84 - Schlagenhof G. - Dyer, 137, 1(1967), p. 28-30
85 - Goller R. - Textil Praxis,21, 10(1966), p. 750
86 - Getchell, N.F. - Textilveredlung, 6(1967), p. 373-377
87 - Hebeish, A - L'Industrie Textile 991(1970), p. 415-421
88 - Mark,H.,Wooding N.S., Atlas,S.M. - „Chemical Aftertreatment of Textiles." New-York-London-Sydney-Toronto 1971.
89 - Okuneckis,S - Textiles Chimiques 2(1970), p. 95-105
90 - Ulrich H.M - Handbuch der chemischen Untersuchung der Textilfarbstoffe, Vienter Band/Erster Teil Springer- Verlag, Wien- New-York, 1967
91 - Okuneckis,S - Textile chimiques, 3(1970), p. 169 - 177
92 - Ruker, K.H. - Melliand Textilberichte, 51, 9(1970), p. 1085
93 - Jayme,G.,Baser K - Melliand Textilberichte, 51, nr.1(1970) p.3-11
94 - Okuneckis,S - Textiles chimiques, 5(1970), p. 292-300
95 - Pusch, G - Zeischrift fur die gesamte Textil Industrie, 10(1969), p. 717-720
96 - Popescu D., Gheorghe A. - Industria Textilă 7(1972), p.422-426
97 - Petersen,H. - Textilveredlung, 7(1970), p. 570-588
98 - - „ - - Textilveredlung 4(1968), p. 160-179
99 - Rowland S.P. - Text. Res. Journal,39, 6(1969), p. 530-542
100 - Jeffries R. - Cellulose chemistry and technology, 3(1969), p. 255-274
101 - Bedereck,K - Textilveredlung 5(1970), p. 368-377

102 - I.Ionescu Muscel, Rădulescu S., - „Structura şi proprietăţile fibrelor textile" Ed.Tehnică,Bucureşti reşti,1970

103 - Grindea M. - „Realizări noi în domeniul pregătirii şi albirii materialelor textile", I.C.T, 1970

104 - Kassenbeck P- „Textile Res. Journal,4o,4(1970), p.330-334

105 -Scheffer G. - Melliand Textilberichte, 7(1977), p.578-582

106 - Evans N.A., Rivett D.E. - Text. Res. Journal, 46, 3(1976), p.214-219

107 - Dobinson B., Winterbottom K. - J.Textile Inst. 62,(1971), 411-414

108 - Schieke H.E. - Zeitschrift fur die gesamte Textilindustrie 1(1964),p.58-62; 2(1964) p.133-140, 3(1964) p. 211-218

109 - - Magyar textiltechnika, 12(1968),2(1967), 2(1976), 2(1977),12(1977)

110 - Anders G. - Textilveredlung 1(1974), p.10

111 - Meckel L., Milster H. - Melliand Textilberichte 7(1969), p.859

112 - Andreeva N.V. - Textilnaia promîglenosti, 6(1978)

113 - Wurtz A- „Creşterea eficienţei economice în finisarea textilă, prin metode tehnologice noi", Referat susţinut la 14-XI- 1974, Iaşi, România.

114 - Hartmark B. - TextilIndustrie 73, 12(1971), p. 844-849

115 - Vălu F - „Utilaje pentru finisarea textilă", I.P.I. Iaşi

116 - Colecţia de reviste „Industria Textilă"

CUPRINS

Cap.1 - SPALAREA MATERIALELOR TEXTILE 1

1.1 - Mecanismul proceselor de spălare în cazul murdăriei uleioase 2

1.1.1. - Cinetica proceselor de detergenţă....2

1.1.2. - Udarea 6

1.1.3. - Dislocarea şi îndepărtarea murdăriei.9

1.1.4. - Emulsionarea şi peptizarea..........12

1.2 - Mecanismul proceselor de spălare în cazul murdăriei pigmentare 12

1.3. - Elemente de calcul ale proceselor de spălare 17

1.3.1. - Efectul „stoarcere-diluţie"........18

1.3.2. - Difuzia.............................19

1.3.3. - Ciclul „stoarcere-diluţie-difuzie"..19

1.3.4. - Ecuaţia spălării, în funcţie de utilajul adoptat.................20

Cap.2 - PREGATIREA MATERIALELOR TIP BUMBAC..........28

2.1 - Caracteristici fundamentale ale fibrelor de bumbac............................28

2.1.1. - Fibre de bumbac înainte de deschiderea capsulei.................28

2.1.2. - Fibra de bumbac uscată în aer.......31

2.1.3. - Acţiunea agenţilor chimici asupra celulozei..........................34

2.1.4. - Insoţitorii naturali ai celulozei...55

2.2. - Descleierea materialelor tip bumbac.......65

2.2.1 - Incleierea şi agenţi de încleiere....65

2.2.2. - Descleierea enzimatică clasică......73

2.2.3. - Descleierea enzimatică continuă.....90

2.2.4. - Procedee de descleiere enzimatică...93

2.2.5. - Descleierea chimică.................95

2.3. - Tratamente de curăţire alcalină...........99

2.3.1. - Mecanismul curăţirii alcaline.......99

2.3.2.- Consideraţii practice la tratamentele clasice de curăţire alcalină .103

2.2.3.- Considerații practice la tratamentele moderne de curățire alcalină, cu durate prescurtate.....105

2.4. - Albirea materialelor tip bumbac............110
2.4.1. - Albirea cu hipoclorit de sodiu.....110
2.4.2. - Albirea cu apă oxigenată 119
2.4.3. - Albirea cu clorit de sodiu.........140

2.5. - Tendințe moderne în tratamentele de curățire - albire a materialelor tip bumbac 150
2.5.1. - Optimizarea proceselor de curățire - albire 150
2.5.2. - Orientări moderne în alegerea tehnologiilor...........................154
2.5.3. - Evitarea cutelor..................158

Cap. 3 - PREGATIREA MATERIALELOR TIP IN............161
3.1.- Structura și proprietățile fibrei de in...161
3.2. - Bazele tehnologiei clasice de curățire și albire a materialelor tip in...........164
3.2.1. - Tratamente de curățire alcalină....165
3.2.2. - Procedee de curățire-albire........169
3.2.3. - Orientări actuale în pregătirea și albirea materialelor tip in.....176

Cap. 4 - FIXAREA MATERIALELOR CELULOZICE...........182
4.1. - Efectele umflării; mecanismul contracției...........................182
4.1.1. - Relaxarea tensiunilor...............183
4.2. - Obiectivele și mecanismul fixării.......186
4.2.1. - Indepărtarea tensiunilor 187
4.2.2. - Mecanismul fixării..................187
4.3. - Fixarea cu agenți de umflare alcalini...188
4.3.1. - Mercerizarea clasică cu hidroxid de sodiu..........................188
4.3.2. - Mercerizarea fără tensionare.......203
4.3.3. - Mercerizarea cu hidroxid de sodiu la cald...............................206

4.3.4. - Mercerizarea de profunzime, cu ajutorul vacuumului..211
4.3.5 - Mercerizarea cu amoniac lichid.213

Cap.5 - PREGATIREA MATERIALELOR TIP LINA........217
5.1. - Caracterizarea fibrelor de lînă, ca punct de plecare în stabilirea tehnologiilor 217
5.1.1. - Structura chimică a lînii........217
5.1.2. -Structura morfologică a fibrei....223
5.1.3. - Proprietăţile chimice 225
5.1.4. - Insoţitorii fibrei de lînă.......230
5.2. - Tratamente de curăţire şi albire pentru fibrele de lînă 233
5.2.1. - Spălarea lînii brute.............233
5.2.2. - Carbonizarea lînii 240
5.2.3. - Albirea lînii....................250
5.3. - Piuarea ţesăturilor 256
5.3.1. - Influenţa factorilor structurali ai fibrei 256
5.3.2. - Influenţa condiţiilor de tratare.262
5.3.3. -Influenţa naturii fibrelor........272
5.3.4. - Consideraţii practice 275
5.3.5. - Elemente de formulare matematică în procesul de piuare............294
5.4. - Fixarea ţesăturilor de lînă 284
5.4.1. - Spălarea ţesăturilor de lînă 291
5.4.2. - Crabarea şi decatarea ţesăturilor 293

Cap. 6 - PREGATIREA MATERIALELOR DIN MATASE NATURALA..................................296
6.1. - Consideraţii asupra structurii fibrelor de mătase naturală 296
6.1.1. - Proprietăţi chimice 299
6.1.2. - Insoţitorii fibroinei............302
6.2. - Pregătirea materialelor 303
6.2.1. - Degomarea mătăsii naturale 303
6.2.2. -Ingreunarea 317

Cap. 7 - PREGATIREA MATERIALELOR DIN FIBRE ARTIFICIALE

7.1 - Tehnologia pregătirii 320
7.1.1. - Descleierea 320
7.2.2. - Obţinerea ţesăturilor crepp 324

Cap. 8 - PREGATIREA MATERIALELOR DIN FIBRE SINTETICE

8.1 - Degresarea materialelor...................325
8.2. - Fixarea materialelor....................326
8.2.1. - Influenţa tratamentelor termice asupra fibrelor sintetice 327
8.2.2. - Fixarea materialelor poliamidice.....330
8.2.3. - Fixarea materialelor poliesterice....339
8.2.4. - Fixarea materialelor din fibre poliacrilonitrilice.................341
8.3. - Albirea materialelor sintetice............341

Cap. 9 - NUANTAREA ALBULUI

9.1. - Mecanismul nuanţării optice a albului.....344
9.1.1. - Folosirea ultramarinelor.............344
9.1.2. - Folosirea agenţilor fluorescenţi.....346
9.2. - Factorii care influenţează fluorescenţa...347
9.2.1. - Corelarea matematică a factorilor determinanţi........................350
9.3. - Agenţi fluorescenţi de nuanţare...........357
9.4. - Aplicarea agenţilor de nuanţare, pe materialele textile......................360
9.4.1. - Aplicarea agenţilor pe fibre celulozice................................360
9.4.2. - Aplicarea agenţilor pe materiale proteice...............................365
9.4.3. - Aplicarea agenţilor pe materiale sintetice..............................365
9.5. - Evaluarea gradului de alb 367
9.6. - Consideraţii practice privitoare la nuanţarea albului cu agenţi fluorescenţi..373

Cap. 10 - FINISARI SUPERIOARE DE APRETARE NESIFONABILA

10.1. - Proprietăţi fizico-mecanice şi de structură, care intervin în procesele de şifonare 374
10.1.1. - Definirea şifonabilităţii.......374
10.2. - Mecanismul şi teoria modernă a şifonării şi revenirii din şifonare........378
10.2.1. - Deformaţia elastică imediată....380
10.2.2. - Deformaţia elastică întîrziată...381
10.2.3. - Deformaţia plastică.............381
10.3 - Principii fundamentale privind realizarea neşifonabilizării.........................383
10.4. - Consideraţii privind localizarea reacţiilor în interiorul fibrei.........386
10.5. - Produse de tratare neşifonabilă.........395
10.5.1. - Clasificarea produselor...........416
10.6. - Procedee de tratare cu răşini şi reactanţi 416
10.6.1 - Cu cataliză acidă la cald...........422
10.6.2. - Cu cataliză acidă la rece.........417
10.6.3. - Variante de tratare cu cataliză acidă 421
10.6.4. - Cu cataliză bazică, la cald......423
10.6.5. - Cu cataliză bazică, la rece.......424
10.6.6. - Variante de tratare cu cataliză bazică 426
10.6.7. - Procedeul prin dublă polimerizare. 426
10.6.8. - Procedee de aplicare din solvenţi, cu polimerizare la cald...........431
10.6.9. - Procedee de aplicare din solvenţi, cu polimerizare la rece...........432
10.6.10 - Alte procedee de aplicare din solvenţi 434
10.6.11 - Procedee de aplicare din fază de vapori 435

Cap. 11 - TRATAMENTE PERMANENT - PRESS

11.1 - Procedee „Post - condensare"..........440
11.2 - Procedee „Precondensare"..............448

Cap. 12 - TRATAMENTE ANTIIMPISLIRE

12.1 - Substanţe şi metode folosite 455
12.1.1. - Aspecte comune 456

12.2 - Tratamente oxidante.................459
12.2.1 - Cu halogeni...................459
12.2.2. - Cu alţi oxidanţi..............464

12.3 - Tratamente reducătoare 464

12.4 - Tratamente de hidroliză..............465

12.5 - Tratamente de grefare 465

12.6 - Tratamente cu răşini 468
12.6.1. - Depunere de polimeri pe fibră..469
12.6.2. - Depunere de polimeri în fibră..470
12.6.3. - Polimerizarea interfacială.....471
12.7. - Tratarea lînii„cu efluvii"..........473